Nippon Suisan Co. Ltd. Res. Lab.
Reports

日本水産株式會社研究所報告

— 第 6 号 —

THE REPORTS OF THE RESEARCH LABORATORY
OF NIPPON SUISAN CO., LTD.
No. 6

昭和29年6月

日本水産株式會社研究所

The Research Laboratory of Nippon Suisan Co., Ltd.

June 1954

日本水產株式會社研究所報告

目　　次

鯨油の榮養価に関する研究（第1報）
—銅觸媒による軟質硬化油の榮養価—　……藤井　久、大倉俊一、松本博吉…（1）

鯨油の榮養価に関する研究（第2報）
……藤井　久、大倉俊一、松本博吉…（10）

鯨油の榮養価に関する研究（第3報）
……藤井　久、大倉俊一…（18）

抹香鯨油の研究（第1報）
—抹香鯨皮油の分子蒸溜に就て—　……藤井　久、松本博吉、後藤賢二、永田光男…（24）

抹香鯨油の研究（第2報）
—抹香鯨油の鹸化に就て—　……森高次郎、藤井　久、森　幹男…（30）

紫外線殺菌灯に関する試験
……山田明男…（36）

鯨族標識調査に於ける日本近海の抹香鯨及鰒鯨の資源的一考察
……大津留　健…（43）

鯨油の品質の研究（第11報）
—南氷洋抹香鯨体油及び腦油の性狀—　……大倉俊一、田広敦子…（47）

鯨油の品質の研究（第12報）
—南氷洋長須鯨油の品質に関する予備的調査—　……大倉俊一、田口吉彦…（49）

鯨油の品質の研究（第13報）
—南氷洋鯨油の品質管理の爲の予備試驗—　……大倉俊一、田口吉彦…（57）

鯨油の品質の研究（第14報）
—製油機械別による色相と酸価の時間的変化—　……大倉俊一、田口吉彦…（63）

鯨油の品質の研究（第15報）
—Kvaerner boiler 製鯨油の品質について—　……大倉俊一、田口吉彦…（68）

鯨油の品質の研究（第16報）
—Hartmann boiler 製鯨油の品質—　……大倉俊一、田口吉彦…（73）

鯨油の品質の研究（第17報）
—南氷洋產抹香鯨油の色相と酸価について—　……大倉俊一、田口吉彦…（80）

CONTENTS

Studies on the nutri ive value of whale oil (I)
—Nutritive value of soft hydrogenated whale oil by Adkins' catalyser—
……Hisashi Fujii, Shunichi Okura and Hirokichi Matsumoto…… (1)

Studies on the nutritive value of whale oil (II)
……Hisashi Fujii, Shunichi Okura and Hirokichi Matsumoto…… (10)

Studies on the nutritive value of whale oil (III)
……Hisashi Fujii and Shunichi Okura…… (18)

Studies on sperm whale oil (I)
—Molecular distillation of sperm blubber oil—
……Hisashi Fujii, Hirokichi Matsumoto, Kenji Goto and Mitsuo Nagata…… (24)

Studies on sperm whale oil (II)
—Saponification of sperm whale oil—
……Takajiro Mori, Hisashi Fujii and Mikio Mori…… (30)

Studies on germicidal effectiveness of ultravioletray germicidal lamp
……Haruo Yamada…… (36)

A study on the stock of sperm and sei whale in the adjacent water of Japan made in the whale marking survey
……Ken Otsuru…… (43)

Studies on the quality of whale oil (XI)
—Properties of body oil and head oil of Antarctic sperm whale—
……Shunichi Okura and Atsuko Tahiro…… (47)

Studies on the quality of whale oil (XII)
—Preliminary studies relating to the quality of Antarctic baleen whale oil—
……Shunichi Okura and Yoshihiko Taguchi…… (49)

Studies on the quality of whale oil (XIII)
—Preliminary experiment for quality control of Antarctic whale oil—
……Shunichi Okura. and Yoshihiko Taguchi…… (57)

Studies on the quality of whale oil (XIV)
—The time series of colour (red) of Kvaerner boiler and Hartmann boiler oil—
……Shunichi Okura and Yoshihiko Taguchi …… (63)

Studies on the quality of whale oil (XV)
—On the quality of whale oil produced by Kvaerner boiler—
……Shunichi Okura and Yoshihiko Taguchi…… (68)

Studies on the quality of whale oil (XVI)
—On the quality of whale oil produced by Hartmann boiler—
……Shunichi Okura and Yoshihiko Taguchi…… (78)

Studies on the quality of whale oil (XVII)
—Distribution of colour (red) and acid value of Antarctic sperm whale oil—
……Shunichi Okura and Yoshihiko Taguchi…… (80)

鯨油の榮養價に関する研究 (才1報)

—— 銅觸媒に依る軟質硬化油の榮養價 ——

藤井 久、大倉俊一、松本博吉

STUDIES ON THE NUTRITIVE VALUE OF WHALE OIL (I)

Nutritive value of soft hydrogenated whale oil by H. Adkins' catalyser

By Hisashi Fujii, Shunichi Okura and Hirokichi Matsumoto

Synopsis

Comparative study on the nutritive value and the composition of the fatty acids of whale oil and soft hydrogenated whale oil by H. Adkins' catalyser was made. The superiority of nutritive value in soft hydrogenated whale oil was noted.

緒 言

鯨油には一般的な通稱として、長須油と抹香油とがある。長須油が gryceride なるに対し、抹香油は高級 alcohol と脂肪酸との ester である蠟を主成分とした脂肪である。それ故兩者は別個りものとして論ずる必要がある。

抹香油に就ては佐橋(1)、染川(2)、等に依つて研究され、栄養価はなく多量に与える時は寧ろ毒性を示し seborrhea を発生せしめることが明らかにされた。

長須油は今日では總て食用となつているが、原油のまゝ食用となることは殆んどなく、戰時中一時的に液狀油として用いられたに過ぎない。これは原油の狀態のまゝでは如何なる精製法を用いても、完全には臭気を除くことは出來ないし、若し出來たとしてもそれは一時的なものであつて貯藏中に再び臭気を発生して來る。今日の技術に於ては、根本的に脫臭するためには注意深く行われた水素添加の方法が、ただ一つの方法と云える。即ち長須油の殆んど總ては硬化油として、マーガリン或はショートニングオイルとして用いられておる。吾国に於てはマーガリン原料の約50%は長須油に依つて占められておる。この様に国民榮養上重要なる地位を占めている長須油、特にその硬化油、即ち硬化油の狀態、水添の條件等が如何に栄養価に影響を及ぼしているかを知ることは重要なことである。

長須油の栄養価に就ては、尾崎(3)は、バター、植物油より榮養価は劣つており、魚油と同様に高度不飽和酸を含有せるためとしているが、上野(4)は、長須油は他の魚油より劣つており、これを低温硬化すれば原油より優良となることを報告している。東(5)は、長須油は優秀なる栄養価を有し、硬化或は重合せしめることに依つて寧ろ榮養価は低下するとし、上野とは逆の結果を得た。

筆者等のこの研究に於ては、さきに三宅(6)に依つて報告された銅觸媒特に H. Adkins の觸媒が、比較的低圧、低溫度での還元に於ては非常に選擇的に水素添加が行われ、高度不飽和酸は olein 酸列にまではなるがそれ以上は殆んど水添されないと云う事実を利用して一種の硬化油を作つた。この硬化油は olein 酸列を残しているのであるから軟質であり融点は大体24～26°C位で、完全に鯨油臭を除くことが出來る。この軟質硬化油を wintering することによつて各種の融点のものを作り榮養試驗の試料とした。同時に比較のためバター、大豆油及び水素添加の未だ完全に行われていない途中のものをも併せ行つた。

実 驗

試料調製

B 市販天然バターを加熱して溶融せしめ、ビタミンAの影響をなくするため、加熱して油脂部のみを採つた。

S 市販大豆油。

W 近海産長須鯨油をアルカリ、及び白土精製をなす。

C.0～C.4

試料、Wを原料として、H. Adkins 觸媒を用い水添を行つたもの、及びこれを wintering に依つて4部に分別しその内3部を試驗に供した。これ等の試料調製の詳細は次の如くである。

H. Adkins 觸媒の調製

第1液 $CuSO_4 . 5H_2O$ 1kg を蒸溜水 6.0L に溶し、これに珪藻土を 290gr 懸濁させる。

第2液 $(NH_4)_2Cr_2O_7$ 510grを蒸溜水 2L に溶かし、22%アンモニア水760ccを加えて $(NH_4)_2CrO_4$ を得る。

第2液を第1液に攪拌しつゝ注入し褐色の沈澱を得る。これを數回水にて洗滌して後乾燥し、乳鉢で粉碎し80メッシュの篩を通過させる。これを直徑16cm、長さ1mの円筒内に入れスクリュー、コンベアにてゆるやかに攪拌移動せしめつゝ、外部より電熱にて270～300°Cにて熱し、熱分解にて酸化物とする。之を更に蒸溜水で數回洗滌して乾燥し粉碎して80メッシュの篩を通して觸媒を得る。收量、850gr。

水素添加

直徑16cm、高さ2mの直立反應塔にて、油脂及び水素を共に循環せしめて、試料W(原油)10kgに觸媒を6%加え180°Cにて、水素添加反應が最早進行しなくなるまで、3時間行つた。

これをフイルタープレスにて觸媒を分離し、アルカリ精製、白土精製をなした。尙この油脂には銅の反應を認めることは出來なかつた。

上記の如くにして得られた軟質硬化油をC.1とした。

C.1を1晝夜約20°Cに放置後、ヌッチエにて吸引濾過して得られた固体部分をC.2とした。この時の濾液を更に冷却し9～10°Cに1昼夜放置して濾過し得られた固形分をC.3とす。この濾液は更に4～5°Cに冷却し固形分を除去し、得られた濾液をC.4とした。

C.0　C.1を作る場合反應の途中即ち、水添約30分位で反應塔より一部試料を取り出して精製した。

試料の性質及び脂肪酸組成

動物試驗に用いた試料の一般恒數は第1表の通りである。

Table 1

Samples	M. P. °C	R. I. n_D^{40}	A. V.	I. V.	S. V.	R. M. V.
B	——	1.4550	1.31	38.2	223.9	32.9
S	——	1.4708	1.41	134.6	194.9	
W	——	1.4661	0.69	109.9	184.0	
C.1	24.5～26.5	1.4611	0.36	67.3	182.9	
C.2	32.0～34.0	1.4605	0.25	60.3	183.4	
C.3	15.7～22.5	1.4609	0.50	71.3	181.9	
C.4	1.3～ 3.4	1.4619	0.45	81.3	180.0	
C.0	12.1～20.1	1.4630	0.45	92.9	184.5	

試料 W, C.1, C.2, C.4, に就て脂肪酸組成の檢索を行つた。

脂肪酸組成分析方法

混合脂肪酸の製收

試料油脂250～600grを約2 N-alc. KOHで速に鹼化して後、エーテルと振盪し、或はソックスレイ液体抽出器にて、不鹼化物を除去し、稀塩酸にて分解、芒硝にて脱水乾燥して混合脂肪酸を得た。

固体酸、液体酸の分離

E. Twitchel(7)の改良方法に從つて分離した(8)。即ち混合脂肪酸を5倍量の95%アルコールに溶解し、脂肪酸の約2/3量の醋酸鉛を脂肪酸の5倍量のアルコールに溶かし、これに醋酸を1.5%添加した液と前液とを混合して逆流冷却器を附して加溫して後、徐々に冷却し、15～20°Cの恒温槽に1夜放置し濾別し95%アルコールにて數回洗滌した。各々の鉛鹽は稀硝酸にて分解し、エーテルにて溶解し、水洗し乾燥して夫々固体酸と液体酸とを得た。

メチル、エステルの調製

固体酸、液体酸に夫々4倍量の無水メチル、アルコールとこの2～3%の濃硫酸を加へ、8～10時間加熱し、脂肪酸をメチル化し過剰のアルコールは溜去し、稀K_2CO_3水溶液にて洗滌し更に水洗し乾燥する。脂肪酸中メチル化の行われていなかつたものは更にメチル化を行い合一した。

分溜操作

90～300grの脂肪酸メチル、エステルを Widmer 分溜管にて1.5～3 mm Hg、減圧にて分溜した。

計算方法

T. P. Hilditch(9) の方法に從い、主なる各溜分を3成分とし、最低、最高溫度の2.3の溜分は2成分として計算した。

3成分の場合の計算方法は

X, Y, Z. を相隣れる脂肪酸分子の含有量とし

Sx, Sy, Sz. をそれ等の鹸化価、

Ix, Iy, Iz. を夫々の沃素価とすれば次の式が成立する。

$X+Y+Z=W$ ..... (1)

$S_x X+S_y Y+S_z Z=S_w W$ ..... (2)

$I_x X+I_y Y+I_z Z=I_w W$ ..... (3)

(1), (2), (3) の聯立方程式が成立する。これを計算すれば

$$Y=\frac{(I_x-I_z)(S_x-S_w)-(I_x-I_w)(S_x-S_z)}{I_x(S_z-S_y)+I_y(S_x-S_z)+I_z(S_y-S_x)}\cdot W$$

$$Z=\frac{(I_x-I_w)W-(I_x-I_y)Y}{I_x-I_z}$$

$$X=W-Y-Z$$

上記の方法に依つて分析資料及結果は次の如くである。

脂肪酸を液体酸、固体酸に分離した場合の收量及その methyl ester の鹸化価、沃素価は第2表に示されている。

Table 2

Separation of fatty acids by Twitchel method.

	Liquiid Acids			Solid Acids		
	yield %	methyl esters S. V.	methyl esters I. V.	yield %	methyl esters S. V.	methyl esters I. V.
W	61.0	188.1	124.8	39.0	197.1	36.5
C.1	59.6	183.8	85.2	40.4	197.6	32.2
C.2	48.4	177.3	94.0	51.6	183.0	32.7
C.4	53.0	181.5	85.6	47.0	190.0	60.8

これ等の液体酸、固体酸の methyl ester を別々に分溜した場合の分溜温度、收量、夫々の鹸化価、沃素価を第3表～第6表に示した。

Table 3

——W——

	Liquid Acids				Solid Acids			
Frac. No.	Dist. Temp.	Yield	S. V.	I. V.	Dist. Temp.	Yield	S. V.	I. V.
	°C	gr			°C	gr		
1	115 >	0.6	256.7	50.7	103～113	1.5	227.5	6.8
2	115～116	0.7	237.3	39.3	113～120	2.0	224.6	6.2
3	116～130	2.5	230.6	38.5	120～126	2.3	220.5	8.9
4	130～135	4.5	218.4	61.3	126～127	3.0	216.1	11.1
5	135～142	1.8	216.0	67.0	〃 〃	4.3	216.0	15.2
6	140～142	6.7	209.0	81.4	125	2.3	210.5	14.8
7	142～148	11.2	204.4	88.2	125～131	0.8	213.6	14.6
8	146～156	2.4	205.4	89.1	131～135	4.8	207.0	18.7
9	156～160	14.2	193.9	99.5	135～137	6.0	206.6	21.2
10	< 150※	32.5	188.0	127.2	132～134	17.9	203.7	25.7
11	〃	30.0	181.1	155.1	134～136	10.5	199.2	31.7
12	151～153	2.6	183.2	115.6	136～140	8.5	192.8	65.8
13	153～159	2.1	181.7	117.1	140～145	10.8	187.7	76.5
14	159～167	3.2	183.7	144.6	145～150	5.1	180.8	115.7
15	167～178	3.0	174.7	197.9	150～160	8.0	163.7	161.0
16	178～183	9.3	172.5	227.7				
Resid.	183 <	13.3	159.9	198.2	160 <	4.0	172.2	131.7

※ 蒸溜フラスコの口破損のため取換て続行

Tablo 4

——C. 1——

	Liquid Acids				Solid Acids			
Frac. No.	Dist. Temp.	Yield	S. V.	I. V.	Dist. Temp.	Yield	S. V.	I. V.
	°C	gr			°C	gr		
1	~ 90	2.4	230.7	26.4	~100	0.1	—	—
2	90~110	1.5	232.0	40.9	100~105	1.2	228.0	2.4
3	110~120	10.8	221.9	46.6	105~112	3.9	221.7	4.4
4	120~132	3.0	215.0	56.0	112~120	8.7	222.0	4.3
5	132~140	10.7	203.2	63.9	120~130	28.3	212.6	8.6
6	140~149	73.5	196.5	42.6	130~144	23.8	202.8	10.5
7	149~154	49.1	187.6	84.9	144~150	35.4	201.9	17.2
8	154~164	44.6	181.9	88.5	150~160	27.8	201.7	20.6
9	164~171	46.8	180.4	91.6	160~171	9.4	186.8	23.9
10	171~179	26.4	176.9	94.7	171~175	24.7	178.1	54.2
11	179~185	6.4	168.2	98.1	175~188	6.7	170.0	78.3
12	185~186	5.2	162.1	100.8	188~191	9.0	167.9	75.9
Resid.	186 <	7.4	158.8	96.2	191 <	10.8	158.4	78.8

Table 5

——C. 2——

	Liquid Acids				Solid Acids			
Frac. No.	Dist. Temp	Yield	S. V.	I. V.	Dist. Temp	Yield	S. V.	I. V.
	°C	gr			°C	gr		
1	115 ~125	0.7	233.2	32.6	~123	1.6	237.8	2.4
2	125 ~132	1.4	226.5	36.1	123~127	2.5	227.7	3.1
3	132 ~139	2.0	218.3	47.1	127~133	3.0	224.5	3.2
4	139 ~146	2.3	208.3	72.0	133~142	3.0	217.3	5.5
5	145 ~153	1.6	204.4	79.0	136~141	3.5	212.7	6.8
6	153 ~159	7.5	201.2	83.3	140~141	3.8	211.9	8.3
7	159 ~163.5	8.8	193.2	85.0	〃	9.1	205.9	10.4
8	163.5~168.5	17.7	189.6	86.2	141~143	14.2	201.2	14.4
9	168.5~172	12.5	185.3	87.0	143~149	2.3	194.1	15.8
10	172~175	10.8	175.1	94.3	130~140	13.7	191.8	21.5
11	175~174	4.5	163.6	102.6	140~159	2.2	181.6	48.7
12					159~163	9.4	181.3	58.4
13					160~164	3.2	179.5	49.4
Resid.	175 <	8.0	156.3	93.0	164 <	5.0	164.9	78.1

Table 6

——C. 4——

	Liquid Acids				Solid Acids			
Frac. No.	Dist. Temp.	Yield	S. V.	I. V.	Dist. Temp.	Yield	S. V.	I. V.
	°C	gr			°C	gr		
1	～119	1.7	230.9	36.6	～118	1.7	234.3	11.2
2	119～130	1.6	219.6	38.1	118～128	2.27	227.1	11.4
3	130～135	1.5	216.4	48.7	128～132	5.9	217.2	22.4
4	135～140	1.7	204.5	62.7	132～135	6.85	207.8	32.2
5	140～144	9.0	199.9	75.8	135～140	4.0	205.4	34.3
6	144～149	18.9	194.9	80.4	140～144	13.35	204.5	34.0
7	149～155	4.3	191.5	82.4	144～152	1.2	188.8	36.8
8	155～159	30.7	186.1	84.8	148～155	21.4	194.4	55.2
9	159～163	14.6	182.2	87.4	154～160	9.0	186.4	72.6
11	163～166	9.6	174.6	91.1	157～163	17.7	180.0	78.1
12	166～172	2.2	167.5	100.1	163～170	3.2	176.4	83.7
12	172～184	5.6	167.4	100.7	170～180	1.38	174.0	86.6
13	184	7.3	163.3	104.9	180～183	8.19	170.0	88.6
14					183～186	9.4	162.7	92.8
Resid.	185 <	8.4	138.4	100.6	186 <	5.3	157.1	75.7

上記の資料により計算に依つて第7表の結果を得た。

Table 7

Composition of the fatty Acids

	W		C. 1		C. 2		C. 4	
	Mol %	Mean unsaturation	Mol %	Mean unsaturation	Mol %	Mean unsaturation	Mol %	Mean unsaturation
Satu. Acids								
C_{14}	4.7	—	6.0	—	8.5	—	7.5	—
C_{16}	15.3	—	22.2	—	22.1	—	11.3	—
C_{18}	4.0	—	4.4	—	9.4	—	0.9	—
C_{20}	Trace	—	0.8	—	1.5	—	0.3	—
Total	24.0	—	33.4	—	41.5	—	20.0	—
Unsatu. Acids								
C_{14}	2.4	-2.0H	1.0	-2.0H	0.9	-2.0H	0.7	-2.0H
C_{16}	14.7	-2.0H	6.8	-2.0H	6.7	-2.0H	4.9	-2.0H
C_{18}	33.9	-2.8H	35.3	-2.0H	33.4	-2.0H	44.9	-2.0H
C_{20}	17.2	-4.0H	17.7	-2.2H	11.3	-2.2H	20.0	-2.2H
C_{22}	7.7	-5.2H	5.8	-2.5H	6.1	-2.4H	9.4	-2.6H
Total	75.9	—	66.6	—	58.4	—	79.9	—

動物飼育試験

体重60～80gr位の白鼠（Rattus norvegicus albus）を用ひ、各試料に対して雄4匹、雌3匹を用いた。

飼育期間　昭和26年7月28日より42日間

基本飼料　馬鈴薯澱粉　3.5gr（メタノール 2回抽出、エーテル 2回抽出）

鯨肉ミール　1.0gr（メタノール 2回抽出、エーテル 5～6回抽出）
マツカラム鹽　0.2gr（No. 115）
エビオス　0.3gr
肝　　油　1滴（アルコールにて稀釋）

飼料の数量は1匹当で表しておるが、合計5grを制限食として与え、体重がほゞ恒量となつた時、既定の油脂試料 1gr（約16.6%）を添加した。一方油脂飼料を添加せざる基本飼料のみで飼育を続け、これを negative control とした。

この時の2週間目毎に於ける体重の変化を第8表に表した。

Table 8
Body weights each 2 weeks

		0 week	2ndweek	4thweek	6thweek
B	♂	279gr	436gr	491gr	524gr
	♀	207	310	339	360
	Total	486	746	830	884
S	♂	288	443	510	540
	♀	171	289	342	363
	Total	459	732	852	903
W	♂	288	445	495	528
	♀	216	330	362	379
	Total	504	775	857	907
C.1	♂	278	437	473	476
	♀	202	309	327	328
	Total	480	746	800	804
C.2	♂	289	444	474	475
	♀	196	303	315	317
	Total	485	747	789	792
C,3	♂	297	457	480	475
	♀	213	322	335	325
	Total	510	779	815	800
C.4	♂	283	433	460	464
	♀	205	318	340	342
	Total	488	751	800	806
C.0	♂	286	450	504	539
	♀	210	321	352	369
	Total	496	771	856	908
N. C	♂	301	358	333	300
	♀	217	252	239	219
	Total	518	610	572	519

Total body weights of 4 males and 3 females

第8表から negative control の増加を0として他の群の体重増加量を計算すれば第9表の如くなる。

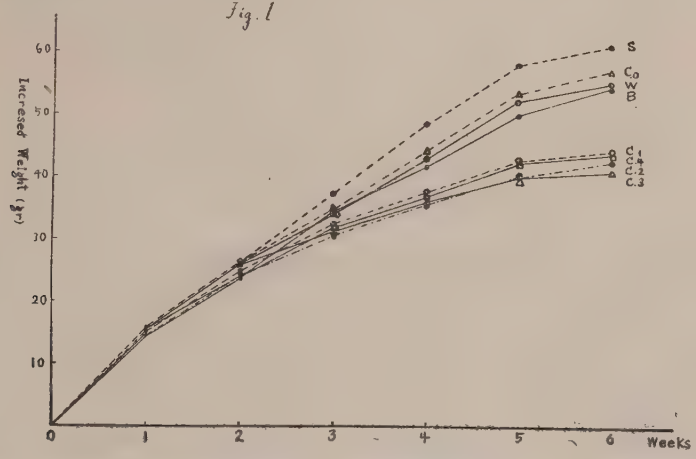
Table 9

Increased body weight

	0 week	2nd week	4th week	6th week
B	0	168	290	397
S	0	181	339	443
W	0	179	299	402
C. 1	0	184	266	322
C. 2	0	170	250	306
C. 3	0	167	251	289
C. 4	0	171	258	317
C. 0	0	183	311	411

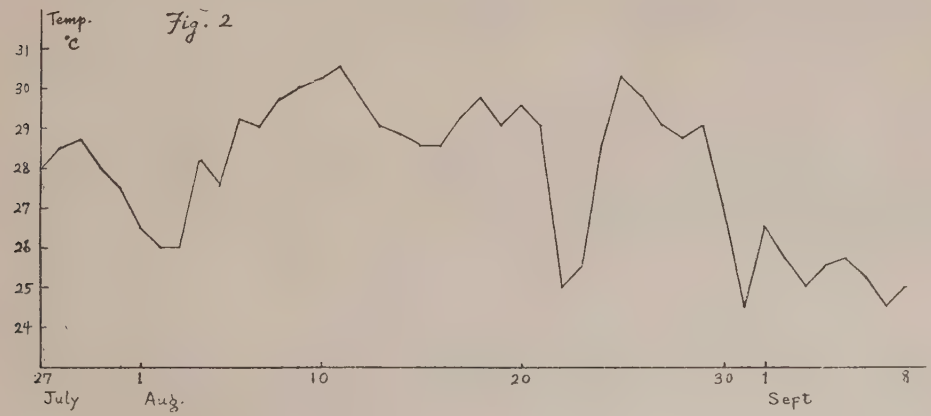
これを図示すれば第1表の如くである。

Fig. 1



飼育期間中の溫度　期間中の最高温度は34.5°C、最低温度は21°Cであつた。期間中の毎日の最高最低の平均溫度変化を第2図に示した。

Fig. 2



結果及び考察

動物試験の結果からその見掛上の順位を見れば、

S＞ C.0＞ W＞ B＞ C.1＞ C.4＞ C.2＞ C.3 となつておるが、第1図から明らかな如く、体重増加量の傾向が二群に分れておる。即ち完全に水添したC.1～C.4群は他の油脂に比して劣つておることを示した。

これ等の結果を統計的に扱い要因分析に依つて有意な（危険率5%）互の関係を求めたのに第10表の結果を得た。

Table 10

	S	C.0	W	B	C.1	C.4	C.2	C.3
S		?	+	+	+	+	+	+
C.0	?		?	?	+	+	+	+
W	+	?		?	+	+	+	+
B	+	?	?		+	+	+	+
C.1	+	+	+	+		?	?	?
C.4	+	+	+	+	?		?	?
C.2	+	+	+	+	?	?		?
C.3	+	+	+	+	?	?	?	

＋……差が認められる
？……差が認められるとは云へない

多くの研究者に依つてバター油脂が最も榮養価は良好であることが認められておるが、この実驗では大豆油に劣る結果となつたが、有名品ではあつたが市販品であるし、如何ような混ぜ物が入れてないものとも限らないし、その酸価から見てもかなり酸敗しておつたのではないかと思えるのでこの結果は疑わしいと云へる。

長須油原油の榮養価は非常に優秀であり、市販バター、大豆油と殆んど同じ榮養価を示した。然るに水添を完全に行つた油脂は原油に比し榮養価の低下を見ている。これは東の結果に一致している。

この水添に依つて、原油に存在した高度不飽和酸の14.9%（Li塩—アセトン法）は消失しておるし、olein 酸列の不飽和のものは増加しておるので、榮養価は原油より寧ろ優良となるのではないかと予想したのであるが、結果は逆となつた。

この理由には色々あるであらうが、この場合融点に大きな差がないのであるから水添に依る isoolein 酸の生成に依るのではないかと考えられる。この事実を検討するため更めて原油, C.3, C.4, C.0, の脂肪酸を twitchel 法にて固体酸、液体酸に分ちその沃素価から isoolein 酸量を算出した。

原油	0.8%
C.3	7.1%
C.4	4.8%
C.0	2.1%

これ等の isoolein 酸が如何なる性質の isoolein 酸であるかは不明であるが、この結果から見ても isoolein 酸が榮養的に悪い結果を与えていることは明らかである。

文　　献

(1) 佐幡；Sc・P・, 20, 245 (1933)

(2) 染川；Sc・,P・, 21, 149 (1933)

ibid, 35, 121 (1938)

ibid, 38, 497 (1941)

ibid, 39, 313 (1942)

ibid, 39, 410 (1942)

(3) 尾崎；農化, 3, 1301 (1933)

(4) 上野，山下，太田；工化，31，393 (1933)

(5) 東，金田；榮養と食糧，3，17 (1951)

(6) 三宅；薬学, 68, 1 (1950)

(7) E. Twitchel; J. Ind. Eng. chem., 13, 806 (1921)

(8) T.P.Hilditch; Chem. products, 3, 78 (1940)

(9) T.P.Hilditch; "The chemical constitution of natural fats" P. 505 (1949)
Chapman & Hall Ltd.

鯨油の榮養價に関する研究 (才2報)

藤井 久、大倉俊一、松本博吉

STUDIES ON THE NUTRITIVE VALUE OF WHALE OIL (Ⅱ)

By Hisashi Fjii, Shunichi Okura and Hirokichi Matumoto

Synopsis

As a sequence to the previous report, composition of fatty acids and nutritive value was studied. Soft hydrogenated whale oil by H. Adkins' catalyser, hard hydrogenated whale oil by Ni catalyser and original whale oil were used for this test.

Original whale oil and imperfectly hydorgenated whale oil by Ni catalyser showed superior nutritive value and hard hydrogenated whale oil (m.p.40°C) was most inferior.

緒 言

前報に於ては銅觸媒に依る軟質硬化油の栄養試驗を行い、この硬化油は原油の榮養価より劣ることを見たが、この実驗に於ては前報と同様に銅觸媒に依るものの外にニッケル觸媒に依る一般の硬化油、及び抹香鯨油を分子蒸溜して wax 部を蒸溜して除き、残油として得られた glyceride 部を動物試驗に依つて榮養価の検索を行つた。

実 驗

試料調製

第1報の試料調製法と同様にして行つた。

B. 市販バター(第1報の分とはメーカーを異にしている)

W. 南氷洋産長須鯨(第1報は近海産)

C.0～C.2 前報と同様に、H. Adkins 觸媒を用いて水添をなし、これをC.0とした。この物を wintering し3部に分離し融点の最低部(C.1)と最高部(C.2)とを試驗に供した。wintering の際の収量は原料水添油に対してC.1が24.6%、C.2が51.0%であつた。

N.1～N.2 Ni, Cu 混合解媒に依つて水添した。

觸媒の調製 $NiSO_4$、$7H_2O$ 1152gr と $CuSO_4$、$5H_2O$ 316gr を 10L の蒸溜水に溶解し、これに珪藻土 480 gr を懸濁し常温に於て攪拌しつゝ Na_2CO_3 854gr を10Lの蒸溜水に溶解した液を加え、Ni及びCuの混合炭酸鹽と水酸化物の複塩を生成せしめる。これを蒸溜水にて洗いSO_4''を檢出せざるに至るまで水洗し乾燥、粉碎した。

原料鯨油に対して1%の上記觸媒を添加し、前報と同一の反應塔にて175～180°Cにて水添を行い、水添時間1時間にて取り出したものをN.1とし、更に2時間水添したものをN.2とした。

S. 大豆油(前報と同じ)

Sp. 抹香鯨皮油を分子蒸溜に依つて蒸溜すると wax ester の部分は大部分蒸溜され殘油として glyceride 部が得られる。このものは不鹸化物量から推定すれば未だ5%足らずの wax ester を含んでいる。

試料の性質及び脂肪酸組成

動物試驗に供した試料の一般性狀は第1表の如くであつた。

Table 1

Samples	M. P. °C	R. I. n_D^{40}	A. V.	I. V.	S. V.	
B	—	1.4561	1.20	36.6	223.4	32.45 (R.M.V.)
S	—	1.4709	1.15	134.6	194.9	
W	16.0～26.0	1.4647	0.20	111.5	191.0	
C.0	22.5～28.0	1.4596	0.14	67.1	192.6	
C.1	7.0～12.5	1.4603	0.13	72.6	191.5	
C.2	23.5～31.5	1.4594	0.12	64.2	194.5	
N.1	25.0～32.0	1.4622 ($50°c$)	0.09	79.5	192.5	
N.2	37.5～40.5	1.4552	0.14	54.2	191.5	
Sp		1.4622	0.59	74.8	201.2	2.3% (U.S.M.)

第1表の試料の内、W, C.O., C.1., C.2., N.2. の試料に就て脂肪酸組成を検した。分析方法は殆んど前報と同じ方法に依つたが、そのmethylester の分溜表は第2表より第6表までの如くである。

Table 2

—W—

	Liquid Acids 60.5%				Solid Acids 39.5%			
Frac. No.	Dist. Temp.	Yield	S. V.	I. V.	Dist. Temp.	Yield	S. V.	I. V.
	°C	gr			°C	gr		
1	~115	0.6	266.7	34.3	~120	1.5	257.0	10.4
2	115~120	2.1	236.6	36.7	120 ~125	2.7	237.2	4.9
3	120~125	5.5	230.8	39.8	126 ~130	3.4	232.6	5.2
4	125~132	3.8	225.3	54.3	130 ~133	2.7	233.1	6.4
5	132~139	10.7	214.3	79.4	133 ~134	4.3	232.9	6.9
6	139~145	7.7	207.9	89.7	134 ~136	3.2	225.8	9.0
7	145~150	7.6	205.1	93.2	136 ~138	2.1	222.8	13.4
8	150~154	13.1	198.3	99.0	138 ~143	5.8	213.9	15.6
9	154~156	13.6	192.3	105.2	143 ~147	14.1	208.2	17.8
10	156~159	23.2	191.4	111.3	147 ~151.5	15.8	206.7	22.6
11	159~160	15.0	188.8	133.4	151.5~156.5	2.8	199.5	43.2
12	160~165.5	3.0	184.0	198.1	156.5~162	5.1	196.6	61.1
13	166~170	5.3	178.0	247.5	162 ~165	9.2	191.8	68.1
14	170~172	4.5	177.5	261.6	165 ~166	8.7	190.0	68.6
15	172~173	4.9	174.5	286.6	166 ~176	1.8	188.2	95.7
16	173	2.2	171.0	305.1	176 ~181	4.7	181.6	108.1
17	173~176	2.1	168.6	319.5	181 ~184	1.5	175.2	127.9
18	176~180	6.2	165.8	346.0				
Resid.	180~	5.7	154.2	210.0	184 ~	3.5		121.8

Table 3

—C. O—

	Liquid Acids 53.2%				Solid Acids 46.8%			
Frac. No.	Dist. Temp.	Yield	S. V	I. V.	Dist. Temp.	Yield	S. V.	I. V.
	°C	gr			°C	gr		
1	~113	1.0	237.7	35.8	~115	2.2	227.6	4.7
2	113~118	4.2	229.5	33.9	115~119	6.5	229.0	3.8
3	118~122	6.6	224.0	33.4	119~125	6.7	226.7	5.5
4	122~128	2.2	219.7	46.0	125~132	5.1	219.2	10.0
5	128~134	2.0	211.8	64.7	132~136	22.7	211.4	13.8
6	133~138	7.0	208.2	79.2	136~143	18.2	202.8	17.2
7	138~142	18.7	200.9	79.9	143~155	22.1	190.2	69.0
8	142~148	8.5	203.4	79.5	155~172	15.8	182.5	79.0
9	148~152	9.0	192.2	82.2	172~183	7.7	162.0	83.3
10	153~157	30.2	186.9	81.8	183~187	7.7	161.1	84.1
11	157~161	27.2	185.6	86.1				
12	161~165	12.6	183.7	91.6				
13	165~170	2.4	173.0	91.3				
14	170~174	7.5	169.6	98.7				
15	174~	1.7	167.8	99.4				
Resid.	~175	5.0	155.0	100.0	187~	4.0	159.9	80.8

Table 4

—C.1—

	Liquid Acids 56.9%				Solid Acids 43.1%			
Frac. No.	Dist. Temp.	Yield	S. V.	I. V.	Dist. Temp.	Yield	S. V.	I. V.
	°C	gr			°C	gr		
1	~110	1.3	234.3	36.4	~127	1.3	230.8	9.4
2	110~112	2.7	229.8	36.7	127~131	4.3	222.9	8.0
3	112~117	4.2	231.4	33.8	131~134	7.7	220.8	12.4
4	117~123	1.6	213.1	43.8	134~139	6.8	209.5	23.1
5	123~129	2.6	208.1	64.9	139~144	15.7	202.4	29.8
6	~124	6.4	204.9	76.6	144~149	8.1	195.4	39.5
7	124~130	8.3	203.9	78.0	149~154	4.8	198.6	50.4
8	130~135	12.1	201.0	76.6	154~158	19.2	194.4	71.3
9	135~141	10.9	195.3	83.7	158~160	5.6	189.7	74.2
10	141~146	19.3	187.8	80.2	~122	1.1	166.5	76.6
11	145~146	23.8	186.4	86.1	122~132	1.5	163.0	86.1
12	146~147	8.4	181.3	81.5	132~155	1.6	172.4	85.0
13	147~152	2.1	177.3	91.5	155~161	2.7	174.8	89.8
14	152~160	2.2	170.3	101.8	161~170	1.4	163.0	89.3
15	160~162	4.7	170.6	99.1	170~174	3.7	160.1	89.8
16	162~164	1.7	175.6	105.5				
Resid.	164~	12.5	148.5	102.8	174~	9.7	150.7	66.8

Table 5

—C.2—

	Liquid Acids 63.7%				Solid Acids 36.3%			
Frac. No.	Dist. Temp.	Yield	S. V.	I. V.	Dist. Temp.	Yield	S. V.	I. V.
	°C	gr			°C	gr		
1	~118	1.1	253.5	27.1	~125	1.5	231.5	2.4
2	118~122	2.6	235.1	28.9	125~128	3.3	229.0	1.3
3	122~125	3.6	234.5	29.2	128~132	4.5	227.5	1.8
4	125~128	9.0	225.7	37.2	132~136	6.4	222.6	3.2
5	128~132	5.8	219.1	49.2	136~140	5.2	222.3	3.8
6	132~136	4.4	211.3	61.8	140~145	6.7	209.7	6.3
7	136~137	14.1	205.5	70.9	~142	8.7	204.6	8.0
8	136~139	11.0	204.5	73.8	142~144	15.4	202.9	9.4
9	139~142	13.5	198.3	75.5	144~149	8.2	200.6	15.6
10	142~147	10.5	189.5	78.3	149~154	7.5	195.6	30.3
11	147~150	22.3	188.4	79.3	154~159.5	6.0	187.2	47.7
12	150~155	15.4	187.5	85.2	160~170	9.5	182.9	51.3
13	155~155	28.2	188.0	86.5	170~178	1.9	172.3	72.8
14	155~160	4.0	182.3	92.7	178~185	4.2	169.9	76.7
15	160~165	2.0	178.0	93.3	185~187	5.9	166.2	77.4
16	165~172	3.2	174.5	101.4	187~188	3.1	162.4	78.8
17	172~175	9.5	172.4	102.4				
18	175~180	4.3	167.8	101.1				
19	180~181	3.0	162.8	113.6				
Resid.	181~	9.0	154.2	94.7	188~	8.0	158.6	71.8

Teble 6

—N.2—

	Liquid Acids 31.2%				Solid Acids 68.8%			
Frac. No.	Dist. Temp.	Yield	S. V.	I. V.	Dist. Temp.	Yield	S. V.	I. V.
	°c	gr			°c	gr		
1	~114	2.0	240.6	25.3	~115	2.0	244.3	5.2
2	114~120	6.4	230.1	26.1	115~117	6.5	233.3	4.3
3	120~132	15.3	209.5	81.3	117~125	9.0	227.1	6.3
4	132~153	22.3	191.5	85.5	125~133	10.4	217.3	13.4
5	153~154	9.5	187.5	86.5	133~138	16.7	208.8	15.8
6	154~166	4.5	185.9	86.1	138~145	19.5	203.9	22.2
7	166~173	8.2	174.0	111.7	145~153	22.2	193.3	38.7
8					153~157	25.3	187.9	43.8
9					157~159	8.3	185.5	43.7
10					159~170	17.0	168.8	66.5
11					170~180	6.6	161.2	77.8
Resid.	173~	5.2	162.4	124.7	180~	4.0	148.0	70.0

第2表より第6表までの結果によつて計算を行い第7表の如き脂肪酸組成の結果を得た。

Table 7

Composion of the fatty Acids

	W		C.1		C.1		C.2		N.2	
	Mol%	Mean Unsatu.	Mol%	Mean Unsatu.	Mol%	Mean Unsatu.	Mol%	Mean Unsatu.	Mol%	Mean Unsatu.
Satu. Acids										
C_{12}	1.7	—	0.1	—	—	—	0.6	—	1.2	—
C_{14}	11.6	—	11.3	—	7.8	—	10.8	—	13.1	—
C_{16}	14.3	—	16.8	—	13.5	—	18.7	—	18.1	—
C_{18}	2.0	—	3.3	—	4.6	—	4.7	—	12.3	—
C_{20}	—	—	Trace	—	—	—	0.3	—	1.4	—
Total	29.2	—	31.5	—	25.9	—	35.0	—	46.1	—
Unsatu. Acids										
C_{14}	3.6	(-2.0H)	1.6	(-2.0H)	1.5	(-2.0H)	2.4	(-2.0H)	1.1	(-2.0H)
C_{16}	18.7	(-2.1H)	15.2	(-2.0H)	16.1	(-2.0H)	10.6	(-2.0H)	12.7	(-2.0H)
C_{18}	33.7	(-2.6H)	34.1	(-2.0H)	34.9	(-2.0H)	34.0	(-2.0H)	23.9	(-2.0H)
C_{20}	8.9	(-6.2H)	10.3	(-2.2H)	10.4	(-2.3H)	10.4	(-2.2H)	9.2	(-2.3H)
C_{22}	4.7	(-8.3H)	6.7	(-2.4H)	9.5	(-2.7H)	6.6	(-2.4H)	5.8	(-2.4H)
C_{24}	1.0	(-6.1H)	0.1	(-3.0H)	1.6	(-2.5H)	1.1	(-2.7H)	1.1	(-2.2H)
Total	70.6		68.0		75.0		65.1		53.8	

動物飼育試験

体重50grより80grの範囲の白鼠を雌雄各々4匹を用い、6週間飼育した。抹香鯨油 glyceride 部（Sp）の試験は試料不足のため38日間で打切つた。

飼育期間　昭和26年10月19日より11月29日まで

基本飼料

精製馬鈴薯澱粉	4.2gr	(61%)
精製鯨肉ミール	1.2	(17%)
乾燥ビール酵母	0.3	(4%)

マツカラム塩　　0.2　(3%)

肝油（アルコール溶液）　　1滴　(約30 I.U)

上記基本飼料のみで飼育し（N.C.）、これを発育度測定の基本とした。飼料は基本飼料に油脂試料1gr(15%)を添加した。

2週間目毎に於ける雌雄4匹づつの合計及び全合計に就ての体重の変化は第8表の如くである。

Table 8

Body weights in each 2 weeks

		0 week	2nd week	4th week	6th week
B	숭	269gr	404gr	456gr	525gr
	우	245	363	422	460
	Total	514	767	878	985
S	숭	257	370	413	469
	우	234	337	385	436
	Total	491	707	798	905
W	숭	238	371	439	507
	우	236	352	419	467
	Total	474	723	853	974
C.0	숭	242	355	415	480
	우	227	344	403	447
	Total	469	699	818	927
C.1	숭	249	367	421	458
	우	228	346	398	438
	Tofal	477	713	819	896
C.2	숭	217	344	403	457
	우	223	334	892	433
	Total	440	678	795	890
N.1	숭	233	356	420	501
	우	214	329	397	456
	Total	447	685	817	957
N.2	숭	255	347	388	400
	우	244	352	383	393
	Total	499	399	771	793
Sp	숭	242	359	405	(450)
	우	217	325	376	(427)
	Total	459	684	781	(877)
N.C.	숭	259	280	249	254
	우	242	257	248	240
	Total	501	537	497	494

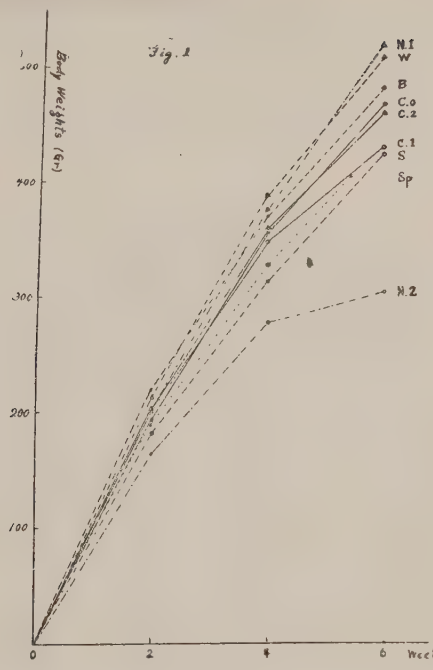
Total weight of 4 rats

N.C.の体重の増加量は、全期間を通じて0であるとした時の各群の出発時体重に対する増加量を計算すれば第9表を得る。

Table 9
Increased body weights
(Corrected for negative control)

		0 week	2nd week	4th week	6th week	Total
B	♂	0	114	83	64	261
	♀	0	103	68	46	217
	Total	0	217	151	110	478
S	♂	0	92	74	51	217
	♀	0	88	57	59	204
	Total	0	180	131	110	421
W	♂	0	112	99	63	274
	♀	0	101	76	56	233
	Total	0	213	175	119	507
C.0	♂	0	92	91	60	243
	♀	0	102	68	52	222
	Total	0	194	159	112	465
C.1	♂	0	97	85	32	214
	♀	0	103	61	48	212
	Total	0	200	146	80	426
C.2	♂	0	106	90	49	245
	♀	0	96	67	49	212
	Total	0	202	157	93	457
N.1	♂	0	102	95	76	273
	♀	0	100	77	67	244
	Total	0	202	172	143	517
N.2	♂	0	71	72	7	150
	♀	0	93	40	18	151
	Total	0	164	112	25	301
Sp	♂	0	96	77	(25)	(198)
	♀	0	93	60	(51)	(204)
	Total	0	189	137	(76)	(402)

第9表の結果を雌雄合計に就て図示すれば第1図を得る。



消 化 率

第1週と第4週目の各々1週間づつの糞を採り、これ等の脂肪を定量して対照との差に依つて攝取油脂に対する消化率を測定した。

Table 10
Digestibility (%) (1st, and 4th week)

	B	W	C. 0	C. 1	C. 2	N. 1	N. 2	S	Sp
1st week	97.16	100	99.84	99.66	99.57	99.93	95.57	99.29	99.36
4th week	97.32	93.61	97.79	98.86	97.89	98.80	95.91	98.55	100

飼育期間中の温度変化は第2図の如くである。

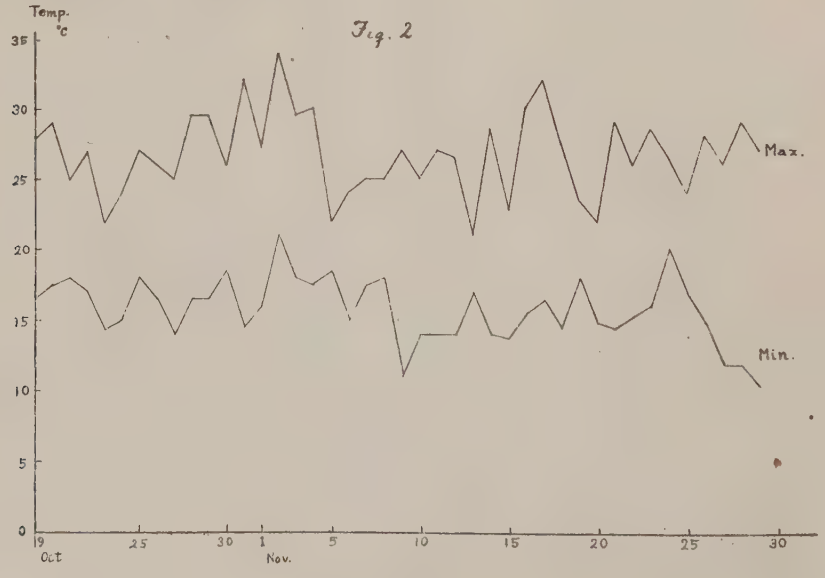


Table 11
Analysis of the factors

Factors	Sum of square	Degree of freedom	Variance
Sex (S)	690.09	1	690.00 ※※
Period (P)	18783.80	2	9391.90 ※※
Fats (F)	5386.00	7	769.43 ※※
S×F	336.91	7	48.13
S×P	1227.03	2	613.52 ※※
P×F	1484.87	14	106.06
E	728.97	14	52.07
	28.37.67	47	

※※: Very significant

結果及び考察

雌雄平均の見掛け上の榮養価の順位は第1図に於ても解る如く、N.1, W. B, C.0, C.2, C.1, S, N.2となつているが、これをSpを除いて要因分析に依つて検定して見ると第10表の如き結果を得て、油脂の異いに依つて榮養価に差を生じているものがあり、雌雄に依つて生長の差を生じている。又2週間毎の期間に依つて生長度を異にしている。

この場合の油脂の差に依る栄養価の差を検して見ると、N.2は他のいずれの油脂より劣っていることは明らかであるが、他の関係を式で表すと、

N.1, W > C.1, S > N.2

B > S

で有意の差が認められるが、

(a) N.1, W, B, C.0, C.2

(b) B, C.0, C.2, C.1

(c) C.0, C.2, C.1, S

の (a), (b), (c) の各群に於てその群に含まれているもの相互の関係では差があるとは言えない。

上記のことを結論的に要約すれば

(1) 鯨油の榮養価はバターに何等遜色のないことを示し寧ろ大豆油より優秀であつた。

(2) ニツケルを觸媒として融点を40°C以上にした鯨油硬化油は最も榮養價が劣つておつた。飽和脂肪酸が多く融点が高いことが原因であろうが、同様の水添を途中で停止せしめて作つた融点25~32°Cのものでは原油の榮養価に対し全々変化していないことは興味あることである。第1報に於ても見られる如く、Adkins 觸媒の水添の場合も水添を途中で停止せしめた不完全水添硬化油は榮養価に変化を与えていないことから見ても、単なる融点の上昇が榮養価に影響を与えてゐるのでなく、脂肪酸の異性化及び高度不飽和酸の消失に影響されているのであろう。榮養価と云う点からのみ考えるならば、硬化油を作る際には寧ろ非選擇的に輕度の水添を行わしめた方が良いと考えられる。

(3) Adkins 觸媒に依つて水添した硬化油は榮養的に大きな低下は認められず融点の差に依つて分離しても、相互に榮養的な差は大して認められなかつた。

(4) 抹香鯨油中に含まれている glyceride の榮養価は他の油脂と同様に6週間飼育することは出來なかつたが、3週間の結果では、大豆油程度の榮養価を認めた。

(5) 消化率は榮養的に最も劣つておつた融点40°Cの硬化油が、この点でも悪い成績を示した。他のものは大した差はなかつたが、バターが稍々劣っていたことは市販品であつたためであろうか。

鯨油の榮養價に關する研究（才3報）

藤井　久、大倉俊一

STUDIES ON THE NUTRITIVE VALUE OF WHALE OIL (Ⅲ)

By Hisashi Fujii and Shunichi Okura

As a sequence to the previous report, nutritive value tests were carried out on albino rats as before. Soft hydorogenated whale oil, hard hydrogenated whale oil, glycerides separated from sperm oil by molecular distillation and synthetic glycerides obtained from the fatty acids of sperm wax were used.

緒　　言

第1報、第2報に引続き鯨油、鯨油硬化油、其他に就て白鼠に依る榮養試驗を行つたが、こゝでは供試油の量を 10% と 20% に変えてその影響を見た。又抹香油に就ては脂油脂肪酸の ethyl ester の榮養価を秋谷等[1]は試驗して他の油脂の脂肪酸に劣らないことを見ているが、こゝでは分子蒸溜に依つて抹香皮油を wax と glyceride の部分に分離し、wax 部はその脂肪酸をとつて glycerin と合成して glyceride として別々に10%を基本飼料に添加して試驗を行つた。

実　　驗

試料調製

B.　バター（千葉畜産試驗場製）

W.　長鬚鯨油（第2報と同一物）

C.0　H. Adkins 觸媒に依り水添した軟質硬化油（第2報と同一物）

N.2　Ni. 觸媒に依り水添せる硬化油（第2報と同一物）

Sp.　第2報と同様に抹香皮油を分子蒸溜にて蒸溜し、その殘油を更に分子蒸溜にて蒸溜して用いた。

Sp.W.　上記の抹香皮油の分子蒸溜の場合の蒸溜部は主に waxester であるが、これを常法に依つて鹸化して脂肪酸をとり、この脂肪酸と glycerin とに依つて glyceride を合成した。

試料の性質

Table 1

Samples	M. P.°C	R. I. n_D^{η}	A. V.	I. V.	S. V.	
B.	—	1.4552	2.47	28.1	229.2	27.1(R.M.V.)
W.	16.5—26.0	1.4647	0.20	111.5	191.0	
C.0	22.5～28.0	1.4596	0.14	67.1	192.6	
N. 2	37.5～40.5	1.4552 (50°C)	0.14	54.2	191.5	
Sp.	—	1.4629	4.10	78.7	180.0	2.5%(U.S.M.)
Sp.W.	—	1.4621	0.60	73.9	193.6	

動動試驗に供した油脂試料の一般性狀は第1表の如くであるが、Sp.W. は合成の際加熱したため稍黒色となり重合を起しておる様であつた。

動物飼育試驗

体重30grより50grの白鼠を1試料に対し雌雄各々3匹づつを試驗群として飼育した。

飼育期間　昭和27年7月2日より8月13日まで

基本飼料　精製馬鈴薯澱粉　3.00gr (65%)

精製鯨肉ミール　0.70gr (15%)

乾燥酵母　0.25gr (5%)

マツカラム鹽　　0.25gr（5%）

肝油（アルコール溶液）　1 滴

澱粉及びミールの精製方法は第1報と同様にした。試驗飼料はこの基本飼料に油脂を10%乃至20%添加したが、基本飼料のみで飼育したものを negative control として発育度の基本とした。

第2表は雌雄別合計の出発時体重及び第2週目、第4週目、第6週目の体重を表示した。この表から negative control のものに全期間中体重の増減はないとして、他の試驗動物を補正しその増加量を出せば第3表を得る。

Table 2

Body weights in each 2 weeks

Samples		0 week	2nd week	4th week	6th week
B. 10%	♂	99	160	192	240
	♀	112	165	196	235
	Total	211	325	388	475
B. 20%	♂	144	229	281	318
	♀	138	217	263	302
	Total	282	446	549	620
W. 10%	♂	146	202	217	255
	♀	136	190	206	236
	Total	282	392	423	491
W. 20%	♂	125	192	236	287
	♀	132	205	251	298
	Total	257	397	487	585
C.0 10%	♂	121	175	201	226
	♀	131	180	204	220
	Total	252	355	405	446
C.0 20%	♂	152	231	265	309
	♀	137	210	241	279
	Total	289	441	506	583
N.2 20%	♂	129	198	231	249
	♀	137	190	218	238
	Total	266	338	449	487
Sp. 10%	♂	116	161	176	193
	♀	130	174	192	210
	Total	246	335	368	408
Sp.W. 10%	♂	142	192	211	243
	♀	130	174	191	216
	Total	272	366	402	459
N.C.	♂	120	130	121	122
	♀	130	133	123	124
	Total	250	263	244	246

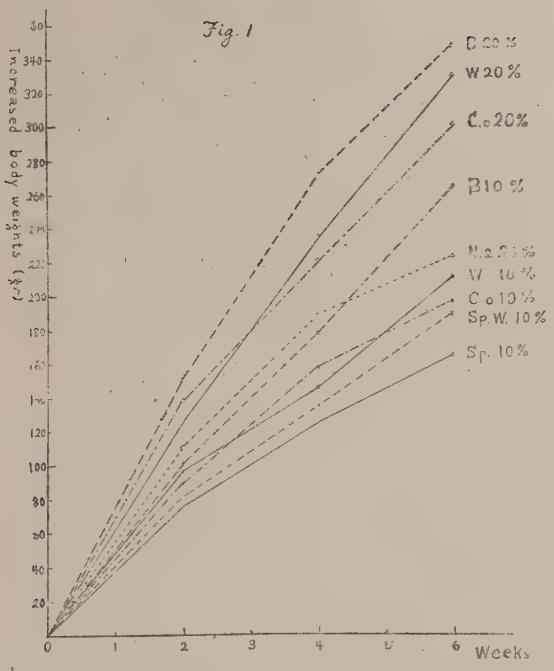
Table 3

Increased body weights

(Corrected for negative control)

Samples		0 week	2nd week	4th week	6th week	Total
B. 10%	♂	0	51	40	47	138
	♀	0	50	37	40	127
	Total	0	101	77	87	265
B. 20%	♂	0	75	61	36	172
	♀	0	76	61	40	177
	Total	0	151	122	76	349
W. 10%	♂	0	46	24	37	107
	♀	0	51	26	29	106
	Total	0	97	50	66	213
W. 20%	♂	0	57	53	50	160
	♀	0	70	56	46	172
	Total	0	127	109	96	332
C.0 10%	♂	0	44	35	24	103
	♀	0	46	34	15	95
	Total	0	90	69	39	198
C.0 20%	♂	0	69	43	43	155
	♀	0	70	41	37	148
	Total	0	139	84	80	303
N.2 20%	♂	0	59	42	17	118
	♀	0	53	35	19	107
	Total	0	112	77	36	225
Sp. 10%	♂	0	35	24	21	80
	♀	0	41	26	19	86
	Total	0	76	50	40	166
Sp.W. 10%	♂	0	40	28	31	99
	♀	0	41	27	24	92
	Total	0	81	55	55	191

第3表を図示すれば第1図を得る。



消 化 率

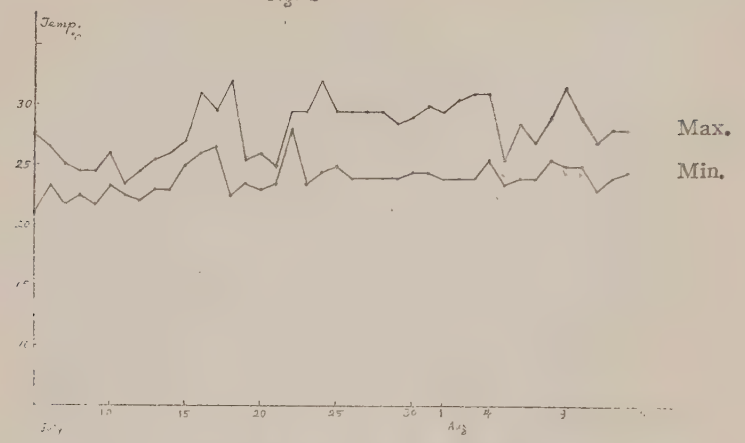
全期間中初めの10日間、眞中の10日間、及び最後の10日間とに分けて別々に糞をとつて、negative control のものとの脂肪量との差に依つて消化率を出した。

Table 4
Digestibility

Period		B.$_{10\%}$	B.$_{20\%}$	W.$_{10\%}$	W.$_{20\%}$	C.0$_{10\%}$	C.0$_{20\%}$	N.2$_{20\%}$	Sp.$_{10\%}$	Sp.W.$_{10\%}$
Early 10days	♂	94.5	96.4	98.7	99.5	96.7	98.0	94.4	95.4	92.8
	♀	95.9	96.4	99.5	99.1	97.0	97.0	96.8	93.2	95.9
	mean	95.2	96.4	99.1	99.3	96.9	97.5	95.6	94.3	94.4
Middle 10days	♂	97.7	94.9	99.5	98.6	96.1	98.3	97.1	96.5	97.3
	♀	93.1	97.9	103.1	100.0	99.7	100.2	98.6	98.3	99.0
	mean	97.9	96.4	101.3	99.3	97.9	99.3	97.9	97.4	98.2
Last 10days	♂	102.7	96.7	101.9	100.7	98.3	98.8	95.6	99.1	99.6
	♀	101.5	98.3	98.8	100.3	98.3	99.7	98.0	99.1	99.0
	mean	102.1	97.5	100.4	100.5	98.3	99.3	96.8	99.1	99.3
Total mean		98.4	96.8	100.2	99.7	97.7	98.7	96.8	96.9	97.3

この飼育試験中の室温の最高最低の温度表は第2図の如くであつた。

Fig. 2



結果及び考察

第3表の6週間の雌雄合計の体重増加量からバター群を100% とした時の他の油脂群の増加量の割合を計算すれば第5表の如くなる。

Table 5
The date of Increased body weights

		B. 20% = 100%	B. 10% = 100%
B.	10%	76.2	100.0
B.	20%	100.0	
W.	10%	61.0	80.1
W.	20%	95.1	
C.0	10%	56.7	74.4
C.0	20%	86.8	
N.2	20%	64.5	
Sp.	10%	47.6	62.4
Sp.W.	10%	54.7	71.8

(1) 油脂の量が20%の場合も10%の場合もその順位は、B., W., C.0 となつておる。N.2 は20%の場合だけで%10のものがないが、第2報の結果から考えてもこれ等のものの最下位になるであらうことは推察される。

(2) 第3表の数字から要因分析に依つて統計的に検討して見れば

a) 性別の差は認められない。

b) 油脂の供与量に依つて差がある。

c) 期間に依つて増加の割合は一率でなく変つて行くことが認められ、油脂の異いに依つてその変化がいくらか異つている。

d) 油脂の異いに依つて体重増加量は異つている。

(3) 油脂の種類の異いが体重増加量、即ち栄養価に如何なる影響をしているかを見るに、20%供与のもののみで見ればバターと長須鯨油とでは差を認めることは出來ないが、次の様な関係が認められた。バター、長須油>軟質硬化油（Adkins觸媒）>硬化油（Ni觸媒）。

次に10%供与のものを見るに、バターと長須油とでは差が認められ、長須油と軟質硬化油との間には差が認められない。更に抹香油の glyceride が最も悪かつた。即ち次の如くなつた。

バター>長須油、軟質硬化油、抹香 wax の脂肪酸に依る glycerde (Sp.W.)>抹香 glyceride 但しこの場合長須油と Sp.W. とを比較すれば有意の差があることが認められた。

(4) 抹香油から得られた、Sp.W. 及び抹香 glyceride 特に抹香 glyceride が榮養的に良好でなかつたことは試料調製中の加熱重合のためであるか、脂肪酸の種類に依るかはこれだけの実験では不明であるが、元來抹香油には非常に少い高度不飽和酸が加熱重合に依つて更に減少したためではなかろうか。又抹香 glyceride に於てはオ鹸化物の存在も考慮に入れる必要があろう。

(5) 消化率に就ては第4表に示されているが、これを見掛上から見れば W.10%> W.20%> C.0 20%> B.10%> C.0 10%> Sp.W.10%> Sp.10%> B.20%> N.2 20%の如くなるが、これを統計的に検討すれば第6表に示す如く長鬚鯨油とその他の供試油との間には消化率に有意の差が認められる。(危険率$\alpha=0.05$)

Tabla 6

	W. 10%	W. 20%	C.0 20%	B. 10%	C.0 10%	Sp.W.10%	Sp. 10%	B. 20%	N.2 20%
W. 10%			+	+	+	+	+	+	+
W. 20%			+	+	+	+	+	+	+
C.0 20%	+	+			+	+	+	+	+
B. 10%	+	+				+	+	+	+
C.0 10%	+	+	+					+	+
Sp.W.10%	+	+	+	+					
Sp. 10%	+	+	+	+					
B. 20%	+	+	+	+	+				
N.2 20%	+	+	+	+	+				

+ …… 有意の差

即ち長鬚鯨油の消化率は他の油脂に比較して良いと云うことが云える。同一油脂の供脂量の異いでは少ないものが良いものもあるし多いものが良いものもあるので一般的に云うことは出來ない。

(6) この実験では消化率の測定を最初の時期、中期、最後の時かの3期に分けて行つたが、時期が進むに從つて消化率は良くなつている。これは鼠の成長に依つて消化力が増大したためか、その油脂に適應性を増したためであらう。

(7) 性別の差も認められ雌群は雄群よりも消化率は良い。

(8) 榮養価と消化率とは必ずしも一致していない。

尙本実驗に対し種々御助言を頂いた東大、森高次郎教授に深く感謝する次第である。

文　献

1) 秋谷、增原、早川：榮養と食糧，3． 153 (1951)

抹香鯨油の研究（才1報）

—— 抹香鯨皮油の分子蒸溜に就て ——

藤井　久、松本博吉、後藤賢二、永田光男

STUDIES ON SPERM WHALE OIL. (I)

Molecular distillation of sperm blubber oil

By Hisashi Fujii, Hirokichi Matsumoto, Kenji Goto and Mitsuo Nagata

Synopsis

Separation of sperm blubber oil into wax and glyceride by molecular distiller of laboratory and that of the pilot plant was observed. With the laboratory molecular distiller, it is necessary to process the oil in approximately three cycles, but with the pilot plant one cycle is sufficient and glyceride cotaining 2-5%.
unsaponifiable matter can be obtained. At this time the fatty acid constitution of wax and glyceride was measured. In the form of saturated fatty acid, the quantity of C_{12} and C_{14} is found slightly more in wax compared with glyceride. In the form of unsaturated fatty acid the quantity of C_{16} is found more in wax, but that of C_{20} is found more in glyceride.

緒　　言

抹香鯨油は一般に脂肪酸と高級アルコールのエステル即ち wax であると云われているが、これはあくまで抹香鯨油の主成分であるに過ぎず、これにはかなりの glyceride を含んでおることは、辻本(6), T.P. Hilditch & J. A. Lovern(1) に依つて認められていたところであるが、辻本、小柳(2) もグリセロールの量から約35%の glyceride を含んでおるとした。glyceride の量は個々の場合に依つて多少の変動があることは当然で、20～40%位の範囲にあるのが普通で、不鹸化物量と逆比例的関係にある。

斯様な組成である抹香鯨油は今日では食用とならず鹸化蒸汽蒸溜に依つて高級アルコールを採つている。それ故この glyceride は総て石鹸となつてしまつている状態である。

辻本、小柳(2)は蒸溜に依つて wax と glyceride の分離が可能であるか何うかをコルベンに依つて減圧蒸溜を行つた結果、腦油で約55%を、皮油では約60%を溜出せしめ得たが、その glyceride と思われる残油には未だ約20%前後の不鹸化物が残つていたし、これを工業的に利用しようとした意図もその当時としては大装置に依る高真空は不可能であつたので、この実験はこのまゝ放棄された様である。その後、石川、表、菅野(3) は分子蒸溜装置に依つて抹香鯨油を蒸溜し、195～295°C で約80%の溜出物を得ており、245°C 位までに出るものが大体 wax であろうとした。

筆者等のこの研究に於ては分子蒸溜装置に依つて glyceride と wax とが、どの位の精度で分離するかを知るため実験室用の小型流下式分子蒸溜器及び、工業用流下式分子蒸溜機を用いて試験を行つた。

抹香鯨油の脂肪酸組成に就ては、Hilditch & Lovern(1),(4),(5)、腦油の脂肪酸に就ては、辻本(6),(7)、外山、土屋(8) が、皮油脂肪酸に就ては、外山(9)、外山、土屋(10)、腦油、骨油、大腸油等に就ては、佐伯、森(11) が研究している。

しかしこれ等は総て glyceride 及び wax の混合の状態での脂肪酸組成であつて、この兩者が如何なる組成を有しているかを別個に見たものはない。そこで分子蒸溜に依つて分離された glyceride 及び wax の脂肪酸組成の検索を行つた。しかし後記する如く、分子蒸溜に於ては兩者を正確に劃然と分割し得ないのであるから、互に多少の混り合いを生じておるのは此の場合止むを得ない。兩者の正確に分離された脂肪酸組成に就ては、更に他の方法を加えて検索を続行している。

実　　験

I. 実驗室用流下式分子蒸溜器（蒸発面積約300cm² ）に依る蒸溜。

実驗室用分子蒸溜器にて、眞空度0.3mm と10^{-3}mm の場合とで蒸溜をなし、第1表と第2表の結果を得た。第1表と第2表とは原料を異にしているが、いずれの場合も溜分に wax を殘油に glyceride を分離することが出來るが、glyceride には未だ2～5% 位の不鹸化物が殘つておる。wax の方にもこの不鹸化物量から見て當然少量の glyceride を混入しておる。眞空度が蒸溜溫度に影響していることは當然であるが、分溜効果に就ては あまり影響を認めることは出來なかつた。溜出物即ち wax の量は原油の不鹸化物量の約2倍の量が容易に溜出し得ることを知つた。

Table 1

	Dist. Temp. °C	Yield. %	S. V.	A. V.	I. V.	n $^{40}_{D}$	U. S. M. %
Original oil	—	100.0	155.4	1.5	65.8	1.4559	30.1
Fr. 1	190	11.9	137.9	9.4	45.6	1.4501	50.5
Fr. 2	220	19.0	123.7	0.8	49.4	1.4501	54.0
Fr. 3	250	19.2	119.6	0.3	63.6	1.4530	49.5
Fr. 4	280	7.1	136.9	0.5	68.2	1.4563	37.9
Res.	—	41.0	198.0	0.4	74.8	1.4632	2.1

Vacuum 0.3mm, current speed 5cc/min

Table 2

	Dist. Temp. °C	Yield. %	A. V.	n $^{40}_{D}$	U. S. M. %	
Original oil	—	100.0	0.26	1.4578	38.0	
Fr. 1	200	2.3	0.79	1.4550	47.9	Vacuum. 0.3mm Current speed 8cc/min
Fr. 2	250	53.0	0.16	1.4561	50.5	
Fr. 3	260	20.7	—	1.4584	47.1	
Res.	—	24.7	—	1.4628	4.2	
Fr. 1	160	3.5	1.13	1.4548	51.1	Vacuum 10^{-3}mm Current speed 8cc/min
Fr. 2	230	59.0	0.10	1.4560	50.7	
Fr. 3	250	10.4	—	1.4590	45.0	
Res.	—	24.0	—	1.4627	4.7	

Ⅱ. 工業用分子蒸溜機に依る蒸溜

Still の高さ約70cm、徑約50cmの流下式分子蒸溜機を用い、溫度、眞空度、流量を變化せしめてその影響を見た。小型分子蒸溜器では油を3～4回サイクルさせることに依つて分離せしめ得たのであるが、この場合は1回の蒸溜に依つてその結果を得ることが出來た。

この試驗に用いた皮油の性狀

酸価　1.54　鹸化価　142.7　不鹸化物量　36.4%

a. 蒸溜溫度の影響

眞空度10^{-3}mm、流量20 L/h で250～265°Cの溫度で蒸溜をなし、第3表の結果を得た。

Table 3

No.	Temp. °C	Yield. %		A. V.		S. V.		U. S. M. %	
		Dist. Fr.	Residue	Dist. Fr.	Residue	Dist. Fr.	Residue	Dist. Fr.	Residue
1	250	67.8	32.2	2.25	0.15	113.9	169.5	50.6	15.3
2	255	67.0	33.0	1.99	0.10	117.5	193.2	51.8	6.0
3	260	68.5	31.5	1.96	0.07	119.0	195.6	50.0	4.9
4	265	69.5	30.5	1.19	0.15	119.3	187.6	48.2	2.7

Vacuum 10^{-3}mm, Current Speed 20L/h

この温度範圍に於ては温度の高い程残油の不鹸化物量は低下しているが、同時に溜分のそれも低下している。即ち glyceride が多少溜分に蒸溜されつゝあることを示しておる。

b. 眞空度の影響

蒸溜温度 240°C, 流量20L/h にて眞空度を第4表の如く3階級にして行つた。眞空度を高めることは蒸溜温度を上げるのと同様の影響のあることが示されておる。

Table 4

No.	Vacuum mm	Yield % Dist. Fr.	Residue	A. V. Dist. Fr.	Residue	S. V. Dist. Fr.	Residue	U. S. M. % Dist. Fr.	Residue
5	5×10^{-2}	51.4	48.6	3.03	0.15	117.5	178.1	52.7	15.2
6	1×10^{-3}	66.9	33.1	2.01	0.15	119.7	192.1	50.4	3.9
7	7×10^{-4}	71.2	28.8	2.20	0.02	118.1	192.2	49.4	2.9

Temp. 260°C, Current speed 20L/h

c. 流量の影響

眞空度10^{-3}mm 溫度260° Cの條件で流量を15L, 20L, 25L に変化せしめて蒸溜し第5表を得た。

Table 5

No.	Current speed. L/h.	Yield % Dist. Fr.	Residue	A. V. Dist. Fr.	Residue	S. V. Dist. Fr.	Residue	U. S. M. % Dist. Fr.	Residue
8	25	62.1	37.9	2.25	0.15	114.5	186.7	53.4	9.7
9	20	66.9	33.1	2.01	0.15	119.7	192.1	50.4	3.9
10	15	69.1	30.9	1.99	0.15	116.4	192.4	51.3	4.6

Vacuum 10^{-3}mm, Temp. 260°C

この油脂を蒸溜する場合 wax に主眼点を置くか、glyceride に置くかに依つてその選ぶべき條件は多少異つているが、この実驗から結論を求めるならば、蒸溜温度260°C. 眞空度10^{-3}mm 流量20L/h が最適條件であると考えられる。大型分子蒸溜機では小型のものと異なり1回の蒸溜にて大体の目的を達することが出來るが、これは Still の高さが大型は小型に比して約4.5倍にもなつておることに依るのであろう。

Ⅲ. WAX 及び GLYCERIDE の脂肪酸組成

抹香鯨皮油を小型分子蒸溜器にて蒸溜し、數回分の溜分を集めて、それを wax とし、glyceride の脂肪酸組成は原油脂肪酸組成を定量し、wax 脂肪酸との差から計算した。

これに使用した原油の性状

鹸化価 130.4　　沃素価 80.16　　不鹸化物量 37.2%

これを蒸溜し集められた溜分を wax とし、その時の残油の收量、不鹸化物、脂肪酸量を見れば第6表の如くである。

Table 6

	Original oil %	wax %	Residue %
Yield	100.0	73.9	24.8
U. S. M.	37.2	48.8	4.3
Fatty acid	61.1	51.2※	—

※ 100.0 − 48.8 (U. S. M.) = 51.2

この表から脂肪酸量のみに就て見れば

原油の脂肪酸量　　100.0%

waxの脂酸肪量（原油の脂肪酸に対し）　61.9%
残油の脂肪酸量（　〃　）　38.1%
の割合となつている。

原油及waxを常法に従つて鹸化し、不鹸化物を除き、鉱酸にて加水分解して脂肪酸を得、原油はE. Twitchel法の Hilditch の改良法(12) に依つて液体酸と固体酸とに分離した。waxの脂肪酸は試料を充分に得られなかつたので、液体酸と固体酸とには分解せず、これ等は総てメタノルシスに依つてメチールエステルとなし、Widmer分溜管にて2mmの真空で蒸溜をなし、各溜分に就て鹸化価、沃素価を測定し(第7,8表)、三成分に依る計算にて第9表の原油及び wax の脂肪酸組成を得た。 即ちwax の脂肪酸組成の各C数のものに61.9%を乗じて原油のそれとの差から glyceride の脂肪酸組成とし、更に38.1%にて除した数値を第9表に掲げた。

Table 7
Distillation and analysis of fatty acid esters from original sperm oil

Fr. No.	Liquid Fatty Acids				Solid Fatty Acids			
	Dist. Temp. °C	Yield gr	S. V.	I. V.	Dist. Temp. °C	Yield gr	S. V.	I. V.
1	～97	1.2	259.8	35.4	～112	0.8	262.9	24.8
2	97～105	1.3	245.2	37.8	112～124	1.4	242.8	27.8
3	105～113	2.0	232.5	32.8	124～135	1.3	228.8	30.7
4	113～118	2.8	222.8	63.8	135～139	3.9	225.1	32.3
5	118～124	3.3	215.1	52.4	136～138	3.7	220.6	35.4
6	124～129	3.5	211.8	63.9	132～141	2.6	214.5	48.2
7	129～134	4.5	201.0	78.3	141～149	4.7	210.1	56.4
8	134～139	6.7	203.4	81.1	149～150	13.0	206.6	59.9
9	139～142	10.8	201.5	80.3	～142※	3.5	201.8	73.8
10	139～146	3.9	200.8	80.0	142～150	4.3	192.7	62.0
11	146～155	1.3	203.7	81.1	150～153	7.5	193.5	74.5
12	155～160	6.5	195.1	82.4	158～164	15.9	188.7	82.9
13	160～166	6.4	189.4	86.8	164～170	15.0	185.2	84.2
14	166～172	7.7	186.0	88.6	170～175	10.9	177.8	83.3
15	172～177	18.6	185.6	88.7	175～177	12.6	171.3	81.3
16	177～183	4.5	179.6	89.3	—	—	—	—
17	183～190	6.4	174.9	91.4	—	—	—	—
18	190～195	6.7	174.5	94.8	—	—	—	—
19	195～198	2.1	174.2	95.8	—	—	—	—
Res.	—	11.0	172.3	93.0	—	13.6	172.9	79.8

※ Flask Changed

wax と glyceride の脂肪酸組成を比較して見ると大きな差はないが、飽和酸に於て比較的低級な C_{12}, C_{14} の量は wax の方が多く、不飽和酸の C_{16} では glyceride が wax に比較して非常に少なく、逆に C_{20} に於ては glyceride の方が多いことが注目される。

Table 8

Distillation and analysis of fatty acid esters from sperm wax.

Fr. No.	Dist. Temp. °C	Yeld gr	S. V.	I. V.
1	～ 95	1.2	263.9	29.1
2	95 ～115	1.6	235.8	43.4
3	115 ～123	4.5	227.5	39.3
4	123 ～129	2.3	211.7	60.5
5	129 ～135	9.0	208.4	71.0
6	135 ～140	8.5	202.2	73.0
7	140 ～146	3.5	197.5	74.2
8	146 ～151.5	10.5	195.4	81.7
9	151.5～156.5	14.4	189.1	86.4
10	156.5～165	3.6	184.1	85.4
11	165 ～169	8.6	176.0	85.4
12	169 ～175	3.3	172.8	84.3
13	175 ～181	3.8	168.7	84.5
Res.	—	3.5	169.5	81.3

Table 9

Fatty acids constitution of original oil, wax and glyceride.

		Original oil %	wax %	glyceride %
Satu. Fatty Acids	C_{10}	trace	trace	—
	C_{12}	1.2	1.7	0.3
	C_{14}	3.5	4.0	2.6
	C_{16}	7.7	7.6	7.9
	C_{18}	0.7	0.8	0.5
Unsatu. Fatty Acids	C_{14}	2.7	2.8	2.6
	C_{16}	15.5	20.6	6.0
	C_{18}	38.3 (-2.1H)	38.1 (-2.1H)	38.6 (-2.1H)
	C_{20}	23.7 (-2.3H)	23.7 (-2.2H)	32.4 (-2.2～-2.3H)
	C_{22}	0.7 (-2.2H)	0.7 (-2.3H)	0.3 (-2.2～-2.3H)

総　　括

(1) 抹香鯨皮油から wax と glyceride を分子蒸溜に依つて分離することを試み、実驗室用小型器及び工業用機械にて蒸溜試驗をなした。

(2) 小型器及び工業用機械共に分離は可能であり、不鹸化物 2～3% 位の glyceride と、不鹸化物 50% 前後の wax を得ることが出來、殊に工業用のものでは1回のみの流下にて目的を達し得るので工業として成立する可能性がある。

(3) この分離された wax 及び glyceride の脂肪酸組成を別個に檢索するために原油及び wax を分析し、glyceride の脂肪酸は計算に依つて出した。それに依ると飽和酸に於て、C_{12}, C_{14} の量が wax は稍々多く、不飽和酸では C_{16}, C_{20} に差が認められ、glyceride は wax に比して、C_{16} では少なく C_{20} では多い。

文　　献

(1) T. P. Hilditch & J. A. Lovern : J. Soc. Chem. Ind., 47, 105T (1929)
(2) 辻本,曾小柳 : 工化, 40, 391, 694 (1937)
(3) 石川, 表, 菅野 : 工化, 52, 21 (1949)
(4) T. P. Hilditch & J. A. Lovern : J. Soc. Chem. Ind., 48, 359T (1929)
(5) 〃 : 〃 48, 365T (1929)
(6) 辻本 : 東工試報告, 第15回10号 (1920)
(7) 〃 : 工化, 24, 41 (1921)
(8) 外山, 土屋 : 日化, 56, 1055 (1935)
(9) 外山 : 工化, 30, 519 (1927)
(10) 外山, 土屋 : 日化, 56, 1059 (1935)
(11) 佐伯, 森 : 農化, 27, 183 (1935)
〃 : 日水, 18, 655 (1953)
(12) T. P. Hilditch : "Chemical constitution of natural fat" p. 468 (1949)

抹香鯨油の研究（才2報）

—— 抹香鯨油の鹸化に就て ——

森　高次郎、藤井　久、森　幹男

STUDIES ON SPERM WHALE OIL (II)

Saponification of sperm whale oil

By Takajiro Mori, Hisashi Fjii and Mikio Mori

Synopsis

It is well known that the saponification of the waxes, the main component of sperm whale and bottlenose whale oil, is very difficult, differing from that of the ordinary glycerides.

The writers in saponifying the sperm whale oil under an anhydrous condition, could reduce greatly the saponification time by using alcoholates as a catalyser.

Also it was observed that prior to the saponification by producing alcoholates through the heating of metales and alcohols in the sperm whale oil, same effect can be obtained.

緒　　言

蠟類である抹香鯨油、槌鯨油は脂肪酸と脂肪族一価高級アルコールとのエステルを主成分とするが、此脂肪族一価高級アルコールは化粧品、繊維柔軟剤、高級洗剤等の原料として重要であり、従つて我国の主要産業である繊維工業に寄与する所大で、又脂肪酸も石鹸其他に需要の多い事は周知の通りである。然るに之等蠟類は通常の油脂であるグリセライドとは異り、其鹸化は頗る困難であり、且グリセロールが容易に水溶液層に移行するのに反し、高級アルコールは油又は石鹸層に現れ、従つて其分離は容易ではない。

蠟類より工業的に高級アルコールを採取する方法には大別して鹸化蒸留法、鹸化溶剤分別法、其他があり、従來適当なる方法案出に多大の努力が拂われた。

因みに高級アルコール採取法を挙げてみると、鹸化蒸留法として、蠟に少量の水を含む生石灰を添加して鹸化蒸留する方法[1]、蠟のアルカリ石鹸[2][3]、又は金属石鹸[4]を製し蒸留する方法、又触媒として少量の苛性アルカリと消石灰を加えて鹸化蒸留する方法[5]、蠟をアルカリ金属或はアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩で無水鹸化して蒸留する方法[6][7][8]、蠟に触媒としてアルカリ土類石鹸を添加し鹸化して、融点低下剤として動植物油、高沸点の鉱物油の存在下で[9]、或は炭素数20以上の脂肪酸、ヒドロオキシ脂肪酸の石灰石鹸を添加して蒸留する方法[10]、蠟の鹸化生成物を共沸蒸溜する方法[11]、或は装置の改良による蠟の連続的鹸化処理法[12]がある。

鹸化溶剤分別法としては蠟の不溶性石鹸より高級アルコールの遊離[13]、蠟の鹸化生成物を乾留して溶剤抽出する方法[14]、蠟を水素添加後鹸化し溶剤抽出する方法[15]、蠟の鹸化生成物を石油エーテル[16]、液体二酸化硫黄[17]、で抽出する方法、又蠟の鹸化生成物を溶剤で稀釋し、冷却溶液を遠心分離する方法[18]、又蠟の苛性加里鹸化生成物を塩素化炭化水素で抽出する[19]か、アルコール性成分に対し選擇的溶剤であるピリヂンに依り分離する方法[20]がある。

其他の方法としては蠟を極度に水素添加し次でアルコールリシスを行い、適当な温度で圧搾して分別する方法[21]、又蠟に消石灰と低級アルコールとを同時に作用せしめアルコールリシスを行い、不鹸化物を溶出すると共に不溶性の石鹸を析出せしむる方法[22]、蠟のアルコールリシス後低級アルコールを溜去し、後消石灰で鹸化し、蒸溜若くは溶剤により分別する方法[23]、蠟に触媒として酸化亜鉛、酸化カルシウムを加え、過熱水蒸気で加水分解を行わしめ、逐次分解生成物を溜出せしむる方法[24]、更に此溜出物に消石灰を作用せしめて脂肪酸を石灰石鹸とし、低級アルコールで不鹸化物を抽出する方法[25]がある。

以上の諸方法は何れも一長一短を有し、特に溶剤分別法では使用溶剤量、作業の能率、時間の点で余り用いられて居らず、現今では專ら鹸化蒸溜法が行われている。之等製法は何れも第一段階として鹸化工程を経ねばならぬが、其鹸化能率の向上に関する研究は甚だ少く、僅に特許に見られるに過ぎない[5],[9]。

筆者等は抹香鯨油等の蠟を無水鹸化する際、一価アルコールと金属とのアルコラートを添加する事により、該

アルコラートが觸媒として働き、鹸化時間を短縮することを予想し、実驗により之を確認したので報告する。

実驗及考察

試　料　抹香鯨骨油の鹸化価129.2、苛性曹達は市販のものを其儘使用す。無水エチルアルコールはYoungの方法[26]により得た99.7%のもので、金属ナトリウムによりナトリウム・エチラートを、少量の昇汞及沃度を觸媒として金属マグネシウムによりマグネシウム・エチラートを得た。

実驗方法　200cc容のナス型コルベンに試料油100gを採り予め合成したアルコラートを添加し、次で鹸化所要量より稍過剰の苛性曹達11gを加え、150°Cに保持した油浴で電動式攪拌機により攪拌し乍ら加熱鹸化せしめ、一定時間毎に少量の試料を採り、稀塩酸で分解、酸性反應の消失する迄水洗、脱水、濾過の諸操作を行つて酸価を測定し、試料油の鹸化価とより鹸化率を算出した。

金属ナトリウム0.5g (a)、0.1g (b)、0.05g (c) を含むナトリウム・エチラート及金属マグネシウム0.1gを含むマグネシウム・エチラート (d) に就き試驗を行い、尚対照試驗としてアルコラート無添加の場合 (e) に就ても同様に行つた。

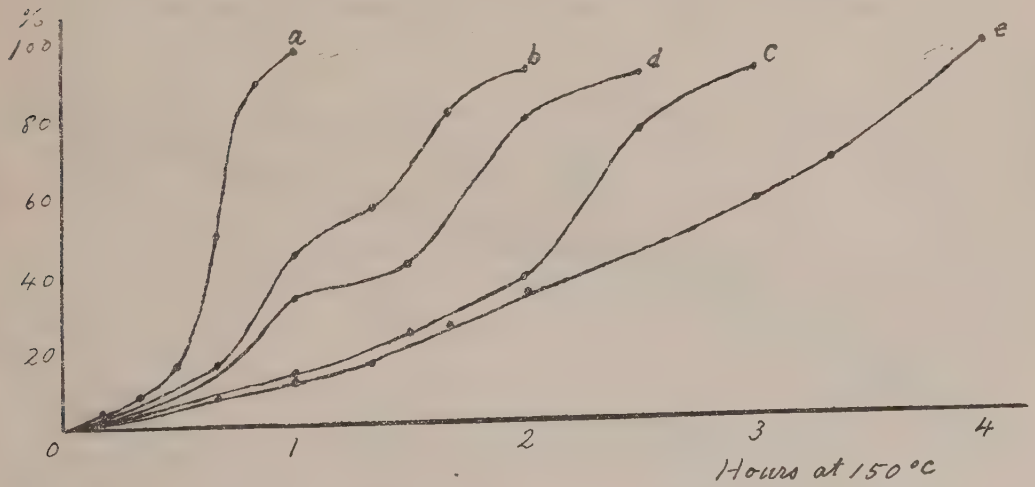
之等の試驗結果を示すと第1表、第1図の通りである。

Table 1

Saponification rates of sperm bone oil with catalysers.

Catalyser \ Time mins		10	20	30	40	50	60	80	90	100	120	150	180	200	210	240
a	Na-ethylat (Na 0.50g)	3.5	7.1	14.9	48.5	83.4	96.6									
b	Na-ethylat (Na 0.10g)	—	—	—	14.7	—	43.7	55.3	—	79.3	90.5					
c	Na-ethylat (Na 0.05g)	—	—	—	—	—	12.0	—	22.6	—	36.7	75.5	91.1			
d	Mg-ethylat (Na 0.10g)	—	—	—	—	—	32.3	—	40.0	—	78.0	89.4				
e	None	—	5.2	—	8.7	—	11.8	14.2	—	26.1	33.7	—	56.5	67.0	—	98.2

Fig. 1.　Saponification curves of sperm bone oil with catalysers.



第1表、第1図よりして無添加の対照試驗に比較してアルコラートの觸媒的効果が明に見られ、アルコラートの金属としてはアルカリ土類金属よりアルカリ金属の方がよい。又アルコラートの添加量の多い程効果は顯著で金属ナトリウムとして試料油に対し0.5%のものは対照の所要時間の四分の一、0.1%で二分の一、0.05%でも四分の三で鹸化率90%に達す。

以上の試驗でエチラートの如き低級アルコールのアルコラートが觸媒的効果を有する事が分つたので、更にイソプロピルアルコールの如きイソアルコール及オレイルアルコールの如き高級アルコールのアルコラートに就て

上と同様に試験を行つた。

即ち試料のイソプロピルアルコールは金属ナトリウムで脱水後分溜し b.p. 82°C の殆んど純粋のもので、金属ナトリウムにより白色粉末状のナトリウム・イソプロピラートを得た。オレイルアルコールは当研究所で抹香鯨皮油より得た高級アルコールの液体部を分溜して得たもので、沃素価73（此沃素価より不飽和アルコールの含量80%）、アセチル価183.8で常法の如く金属ナトリウムと反應させたが一部未反應のものを含む。試料油は抹香鯨皮油で酸価0.3、鹸化価113.9、不鹸化物45.4%のものを使用し、実驗操作は全く前回と同様である。今回の試料油は相当量の不鹸化物を含有するので浴温を180°Cに保持して行い、毎回試料油100gに苛性曹達11gを使用した。

金属ナトリウム0.1gを含むナトリウム・イソプロピラート（f）、金属ナトリウム0.1gを含むナトリウム・オレアート（g）を用いた場合の外、豫めアルコラートを作らずに試料油に苛性曹達と共に金属ナトリウムとアルコールとを加え容器中でアルコラートを作らしめ、之が觸媒として作用するか否かを見る爲に金属ナトリウム0.1gとイソプロピルアルコール1ccを用いた場合（h）金属ナトリウム0.1gとオレイルアルコール1.5ccを用いた場合（i）、金属ナトリウム0.1gのみを用いた場合（j）及対照試驗として觸媒無添加の場合（k）に就き試驗を行つた。

其結果は第2表、第2図に示す如くである。

Table 1

Saponification rates of sperm blubber oil with catalysers.

Catalyser \ Time(hrs)		1	2	3	4
f	Na-isopropylat (Na 0.1g)	63.3	79.1	89.7	96.9
g	Na-oleat (Na 0.1g)	48.1	75.5	85.8	94.2
h	Na 0.1g, isoprpyl alc. 1cc	44.9	61.0	75.3	91.0
i	Na 0.1g, oleyl alc. 1.5cc	39.7	55.2	70.0	87.8
j	Na 0.1g	42.3	54.9	69.6	89.5
k	None	42.4	58.4	69.7	89.8

Fig. 2. Saponification curves of sperm blubbelr oil with catalysers

之等の図表より試料油を90%鹸化するのに無添加の対照試驗（k）では約4時間を要するのに、0.1%の金属ナトリウムを含むナトリウム・イソプロピラート（f）では3時間、又ナトリウム・オレアート（g）では3時間半で達せられる事より明に觸媒的効果を示し、又先の実驗で0.1%の金属ナトリウムを含むナトリウム・エチラートは対照試驗の所要時間の約半分で90%に達することよりして、アルコラートの金属が同一の場合にはアルコールの炭素数の増加に連れ、即ちアルコールが高級になるに連れ觸媒的効果の減少するのが認められる。

尙イソプロピルアルコールの如きイソのアルコールもノルマルのものと同様有効であることが判明した。

次に図表中（h）、（i）で示した金属ナトリウムとアルコールとを苛性曹達と共に試料油に入れ、容器中で反應せしめてアルコラートを作らしめる場合には、アルコールとしてイソプロピルアルコールを用いた時がオレイルアルコールを用いた場合に比し僅に良い様で、大体対照試驗と同じ結果を示している。之は浴溫を180°Cに保持している爲に、イソプロピルアルコールは金属ナトリウムと初期には一部反應してアルコラートを作るが、內容物の温度の上昇と共に大部分が蒸発してしまう爲と思われ、一方オレイルアルコールは蒸発こそしないが、低級アルコールに比し反應性が弱い爲、斯の如き処理ではアルコラートを生成しない結果と思われる。從つてメチルアルコール、エチルアルコールの如き低級アルコールと金属ナトリウムを用いた場合には、イソプロピルアルコールの時よりも更に良い結果を与えるものと推察されるが、（f）及（h）の結果よりみて同一金属、同一アルコールを用いる場合には豫めアルコラートを作つて用いた方が上記の條件で行う場合より良いことは明かである。

尙（j）は試料油に金属ナトリウムと苛性曹達とを加え鹸化した場合で、鹸化により生成した高級アルコールと金属ナトリウムとよりアルコラートを生じ、之が觸媒として作用するか否かを調べたもので、対照試驗（k）及金属ナトリウムとオレイルアルコールとを同時に添加した場合（i）と殆んど同じで、上にも述べた如く高級アルコールの反應性の弱い爲にアルコラートの生成は行われていない。

次にオレイルアルコールの如き高級アルコールは別として、低級及中級アルコールと金属とを試料油中に添加し、其等アルコールの沸点以下の温度で加熱するならばアルコラートが生成せられ、次で苛性曹達を添加して加熱鹸化せしむれば、先のアルコラートを添加した場合と同様鹸化時間を短縮することが出來るのではないかと予想し、次の実驗を試みた。

即ち試料抹香鯨皮油100gに金属ナトリウム0.1gとイソプロピルアルコール1ccとを加え，浴溫100°Cの油浴で30分間加熱攪拌した。此際內容物の最高温度は85°Cで後速に浴溫を180°Cに上昇せしめ（約10分を要す）、180°Cに達するや苛性曹達11gを加え、其より0.5, 1.5, 2.5, 及3.5時間後に試料を少量採り上記の方法に從い鹸化率を測定した。

其結果は次の如くで第2図の（1）に示す。

Saponification rate of sperm blubber oil after heating with catalyser.

Catalyser \ Time (hrs)		0.5	1.5	2.5	3.5
1	Na 0.1g, isopropyl alc. 1cc	30.0	55.6	80.2	96.0

上記表より斯の如く処理した場合には3～3.5時間で鹸化率90%に達し、予め作つたナトリウム・イソプロピラートを添加した場合に匹敵する効果を示している。即ち容器中の試料油に金属とアルコールとを添加し、アルコールの沸点以下で加熱すればアルコラートを生じ、之が觸媒として仂くことが見られた。其処で之を更に確めるべく次に金属としてカリウム、マグネシウム、アルコールとしてメチルアルコール、エチルアルコール、オクチルアルコール及オレイルアルコールを適宜組合せて同様に行つてみた。

此場合のメチルアルコールは金属ナトリウムで脫水後分溜したものを、オクチルアルコールは市販のものを其儘使用、他のアルコールは前記のものを使用し、試料油は鹸化価131.1の抹香鯨皮油を用い、実驗操作及後処理は総て前回と同様である。

マグネシウム0.1gとメチルアルコール1ccを用いた場合（m）は試料油100gと30分浴溫70°Cで攪拌加熱し、カリウム0.1gとエチルアルコール1ccの場合（n）は浴温80°Cで、カリウム0.1gとオクチルアルコール1ccの場合（o）は浴温150°Cで、カリウム0.1gとオレイルアルコール1ccの場合（p）は浴溫150°Cで夫々30分間攪拌加熱し、前二者の場合は30分攪拌後速に浴溫を150°Cに上昇せしめ此温度に達すると直に、後二者は30分間の加熱終了後直に、苛性曹達10gを添加し攪拌加熱して鹸化せしめ1時間毎に試料を少量採り、前と同様に鹸化率を求めた。対照試驗として觸媒無添加の場合（g）も行つた。

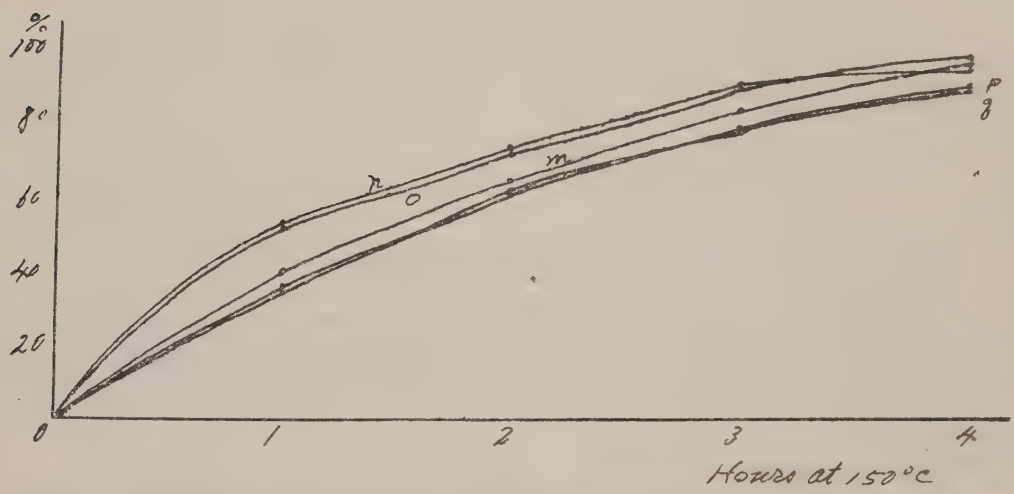
之等の実驗結果は第3表、第3図の通りである。

Table 3

Saponification rates of sperm blubber oil after heating with catlysers.

Catalyser \ Time hns)	1	2	3	4
m Mg 0.1g, methyl alc. 1cc	38.5	63.5	83.3	96.0
n K 0.1g, ethyl alc. 1cc	51.5	72.2	89.8	94.0
o K 0.1g, octyl alc. 1cc	50.5	71.5	89.1	97.3
p K 0.1g, oleyl alc. 1cc	34.8	60.5	78.0	89.2
q None	34.1	61.3	77.4	89.1

Fig 3. Saponification curves of sperm blubber oil after heating with catalysers.



此図表よりして金属カリウムとオレイルアルコールを用いた場合（p）は対照の無添加（q）の場合と殆んど同じであるので、此程度の処理ではアルコラートを生成しないと考えられ、其以外の場合は何れも対照試験よりも0.5～1時間早く鹸化率90%に達している。從つて予め作成したアルコラートを觸媒として使用するのと容器中の抹香鯨油中で反應させてアルコラートを生成し觸媒として使用するのとでは効果に左程の差異が見られないので、後者の方が豫めアルコラートを作る操作が省略される点実用には有利ではないかと思われる。

又表中同じ量の金属カリウムを使用した（n）、（o）、（p）の各場合を比較して、容器中でアルコラートを作らしめる場合にはオレイルアルコールの如き高級アルコールを除いては、アルコールの炭素数による効果の差異は余り認められない。

要　　約

1. 蠟の鹸化に際しアルコラートを添加すれば著しく鹸化時間を短縮することが出来、又蠟中で金属とアルコールとを加熱してアルコラートを生成せしめる場合にも同様効果が認められ、何れの場合もアルコラートの量が多い程其効果も著しい。

2. アルコラートのアルコールはイソ型もノルマル型と同様効果があり、アルコールの炭素数の少いものの方が多いものよりも、又金属としてアルカリ金属の方がアルカリ土類金属よりも觸媒的効果が著しい。

文　　献

1. Axelrad, Hochstadter: U. S. Patent, 1. 290. 870 (1919)
2. 広瀬：　工化，32, 8:58 (1929)
3. 〃　：　特許，75. 182 (1928)
4. 〃　：　〃　115. 113 (1936)
5. 松本：　特許，108. 713 (1934)
6. 端、田口：特許，129. 643 (1938)
7. Sexton, Ward: Brit. Patent, 398. 807 (1933)；U. S. Patent, 2. 021. 926 (1933)
8. 紀、華輪：特許，151. 986 (1942)
9. 高橋、瀬谷：特許，126. 796 (1938)
10. 渡邊、岡村、今村：特許，158. 119 (1943)
11. I. G. Farbenind. A.-G: Fr. Patent,　711, 789 (1931)；Ger. Patent, 583. 323 (1933)
12. 共立水産株式会社：特許公告，5. 412 (1940)
13. Schrauth: U. S. Patent, 1. 962. 941 (1934)
14. I. G. Farbenind. A.-G: Brit. Patent,　304. 150 (1928)
15. Deutsche Hydrierwerke A.-G: Fr. Patent, 699. 945 (1930); Ger. Patent, 588. 201 (1933)
16. Youtz: U. S. Patent,　1. 814. 654 (1931)
17. I. G. Farbenind. A,-G: Brit. Patent,　356. 025 (1930)
18. Porter, Brewster,: U. S. Patent,　1. 452. 388 (1923)
19. Gottfried, Ulzer: Chem. Umschau., 33, 141 (1926)
20. Mihalovici, Bors, Curierul Farm., 8, No. 6, 1 (1938)
21. 江本：　特許，116. 077 (1936)
22. 山下：　特許，120. 595 (1936)
23. 稲田：　特許，121. 258 (1936)
24. 喜多、端：特許，126. 796 (1938)
25. 持田、木村：特許，130. 357 (1939)
26. E. G. Young: Chem. Abstr., 25, 1796 (1931)

紫外線殺菌灯に関する試験

山田明男

STUDIES ON GERMISIDAL EFFECTIVENESS OF ULTRAVIOLETRAY GERMICIDAL LAMP.

By Haruo Yamada

Synopsis

Test were made concerning the germicidal effectiveness of the 15 watt glass germicidal lamp (ultravioletray) (G.L.-15-L.) made by Sankyo Electric Appliance Co. Conclusion obtained from the test results are as follow.

1) The said lamp is turned on against the ceiling for five hours in a room of 95.6 cubic meters for the purpose of disinfection of the air. The count of fallen bacteria is reduced to half, but no effects were noted on yeast and mold.

2) In the case when the lamp is used directly on the bacteria and yeast which have fallen on the media the said bacteria and yeast are exterminated within 30 minuts, the distance of the lamp being under one meter.

3) In the case when the lamp is used directly on food within a distance of 50cm. for 2 hour daily, the surface can be preservation, but for the interior it is difficult. Similarly it is effective against yeast and mold on the surface.

三共電気株式会社の15W型硝子殺菌灯の殺菌効果に就いて試験を行つた。殺菌灯の規格はG.L.-15Lで管長435粍、管徑25粍、ベースJ.T.S.に依る管電圧55V，電流0.3A，電源電圧100V，電源サイクル数（50∽）と明記されている。天井に向つて照射し間接に室を殺菌する試験と、物質に直接照射した場合の殺菌試験との結果を報告する。

試験Ⅰ. 室内空気中の微生物に対する試験

食品の品質低下は空気中から落下して、表面に繁殖した細菌に依る腐敗が主要な役割を爲す場合が多く、特に酵母、黴に依る品質低下は比等の空気中から落下したものに依ると云つても過言ではない。食品を保存する室内の空氣中の微生物を殺菌灯照射に依つて減少出來るならば、食品の品質に著しい好結果が得られる事が考えられる。殺菌灯で室内を連続照射した場合落下する微生物に如何なる影響をあたえるか試験を行つた。

○ 設置方法並に試驗室の狀態

食品に依つては紫外線殺菌灯を持続的に直接照射すると、紫外線に依つて著しく品質を害されるものがある。又人間が直接照射下で作業すると種々障害があると云うことを考え間接照射法によつた。室の中央高さ1.5米の所に於て天井に向つて照射した。室の大きさは、4間、2間の8坪の広さで、高さ2間、18立方間の容積である。

○ 試驗時期

昭和28年6月7日、雨天(室温12°C.)午前9時より午後2時まで行い、対照として6月16日、雨天(室温13°C)午前9時より午後2時まで照射することなく、同一條件で行つた。

○ 試驗方法

前日より窓を閉じておき、開く事なく5時間照射を行つた。電源は100Vになる様一定に保つた。室を32区に分け（即ち3尺四方に32）、乱数表に依り無作爲に10個所を毎回選び、其の區域の中央に直徑9糎のペトリ皿に普通寒天平板を作り放置した。（高さ1米の位置）又別に同時に同様の方法に依つてCzapek's 寒天平板を放置した。即ち普通寒天平板で細菌をCzapek's agarで酵母及黴を調べた。放置時間は10分間、其後31°Cに72時間培養を行い、其の集落数に依つて落下微生物の数とした。照射時間中1時間毎に此の方法を繰返して、其の変化を見た。対照は照射することなく同様に1時間毎に繰返し行つた。

○ 試驗結果

各回に於けるペトリ皿上の落下菌数の合計数は第1表の通りであつた。又落下酵母及黴の落下数は第2表の通りであつた。（各ペトリ皿の数値は略す）。即ち連続照射した場合落下細菌数は減少するが、酵母及黴はその数を減少するとは云ひ切れない。

Table 1

Comparison of disinfection[1] of air in 96.6 cubic m.
(Plate exposed to air 10 min.)

Time (Hrs.)	No irradiate	Irrdiate
	Total of nutrient agar plate count (Bacteria)	Total of nutrient agar plate count (Bacteria)
0	86	104
1	126	127
2	195	38
3	179	65
4	195	76
5	105	48

1) By ultraviolet germicidal lamp.

Table 2

Comparison of disinfection[1] of air in 96.6 cubic m.
(Plate exposed to air 10 min.)

Timc (Hrs.)	No irradiate	Irradiate
	Total of Czapek' s ager plate count	Total of Czapek' s agar plate count
0	50	121
1	111	145
2	61	49
3	73	77
4	113	107
5	53	84

1) By ultraviolet germicidal lamp.

○ 考　察

此の試驗程度の設備でも落下細菌數を減少させる事が出來る。從つて室內中の細菌は相当數殺菌されている。これに反して酵母及黴等は死滅されていると認めることは出來ない。從つて或程度數を增加して殺菌する場合は室內の細菌を殺菌して、無菌狀態に出來ると推察される。殺菌灯の數は、実施の場合に應じて更に検討の要がある。酵母及黴に対しては更に多くの殺菌灯を增加する必要がある。

試驗 Ⅱ. 直接照射に依る落下微生物に對する試驗

空気中の微生物が落下して食品の表面に附着した場合、紫外線殺菌灯を直接照射して其等の繁殖を全く防止出來るか否かを知るために次の如き試驗を行つた。直接照射の殺菌試驗の報告[1] の多くは人工培養の細菌特に病源菌を対照としているが、食品防腐上からは空中に浮遊する雜菌が重要なため、此の試驗は特に実際に空氣中より落下する種々な微生物を対照として行つた。

○ 試驗の時期及場所

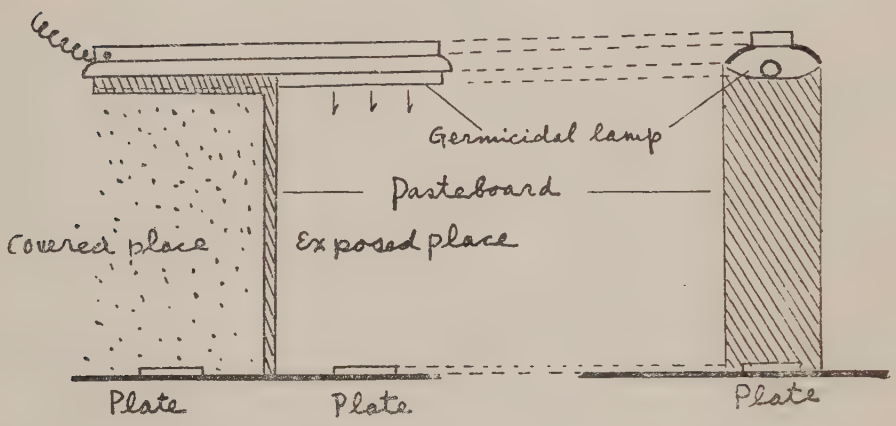
昭和28年4月中旬から6月下旬に亘つて一定の時間を限らず隨時行つた。然し照射しない場合と照射した場合とは略同時刻に何れかを先だつて行つた。場所は実驗室の机上で、窓を開いた場合も、開かない場合もあつた。

○ 試驗方法

第1図の如く、一定の高さから一定時間、直接照射した。殺菌灯の半分をボール紙で包み光線のあたらない部分を下部につくり照射した場所の対照の場所とした。殺菌灯の眞下の此等の位置に、直徑9糎のペトリ皿の普通寒天平板及 Czapek's 寒天平板を置き一定時間照射した。照射中落下した微生物が照射に依つてどの位減少しているかを、照射終了後 30°C に 72 時間培養して繁殖した集落數を、照射されない場所と照射した場所とを比較して推定した。場所に依る差、他の條件の影響があるや否やを知るため、照射しない場合同樣に試驗に先だち或

は引続いて行つた。試驗Ⅰと同様普通寒天平板は細菌を、Czapek's 寒天平板は酵母及黴を対照とした。照射時間は1時間、30分間、高さは50糎及1米の4種行つた。電源電圧は 100 V に保つた。

Fig. 1 Apparatus



○ 試驗結果

各試驗結果は細菌については第3, 4, 5, 6表の通りであり、酵母及黴については第7, 8. 9, 10表の通りである。何れも 30° C 72時間培養後の結果である。そのため黴の数値は少く、しかも更に培養を続けると、増加してその数の観察を先に繁殖した菌絲が困難にした。從つて表の数値の比較をやめた。

Table 3

Comparison of nutrient agar plate count (Bacteria)

(15W. G. L., interval 50cm, 60min.)

Exp. No.	Contrast (No irradiate) Agar plate count			Irradiate Agar plate count		
	Covered place (C)	Exposed place (E)	$\frac{C-E}{C}$ %	Coverd place (C)	Exposed place (E)	$\frac{C-E}{C}$ %
1	289	304	-5.2	306	129	57.9
2	267	281	-5.2	139	21	84.9
3	212	224	-5.7	169	49	75.8
4	313	305	2.6	157	33	79.0
5	162	170	-5.0	183	46	75.9
Average	—	—	-3.7	—	—	74.7

Table 4

Comparison of nutrient agar plate count. (Bacteria)

(15W. G. L., interval 50cm, 30min.)

Exp. No.	Contrast (No irradiate) Agar plate count			Irradiate Agar plate count		
	Covered place (C)	Exposed place (E)	$\frac{C-E}{C}$ %	Covered place (C)	Exposed place (E)	$\frac{C-E}{C}$ %
1	1012	1002	9.9	501	261	48.0
2	176	163	7.4	180	87	51.7
3	204	213	-4.4	103	51	50.5
4	60	63	-5.0	83	35	57.9
5	135	129	4.4	128	54	57.9
Average	—	—	2.4	—	—	53.2

Table 5

Comparison of nutrient agar plate count. (Bacteria)

(15W. G. L., interval 1m, 60min.)

Exp. No.	Contrast (No irradiate) Agar plate count			Irradiate Agar plate count		
	Covered place (C)	Exposed place (E)	$\frac{C-E}{C}$ %	Covered place (C)	Exposed place (E)	$\frac{C-E}{C}$ %
1	214	293	-36.9	224	81	63.8
2	142	155	- 9.2	152	93	38.9
3	136	123	9.6	115	33	71.3
4	169	170	- 0.6	372	179	51.9
5	365	380	- 4.1	87	43	50.6
Average	—	—	-22.6	—	—	55.3

Table 6

Comparison of nutrient agar plate count. (Bacteria)

(15W. G. L., interval 1m, 30min.)

Exp. No.	Contrast (No irradiate) Agar plate count			Irradiate Agar plate count		
	Covered place (C)	Exposed place (E)	$\frac{C-E}{C}$ %	Covered place (C)	Exposed place (E)	$\frac{C-E}{C}$ %
1	54	57	-5.6	139	76	45.3
2	78	85	-9.0	132	80	39.3
3	99	102	-3.0	87	55	36.8
4	113	115	-1.8	102	58	43.2
5	203	216	-6.4	194	127	34.6
Average	—	—	-5.2	—	—	39.8

Table 7

Comparison of Czapek's agar plat count. (Yeast and mold)
(15W. G. L., interval 50 cm, 60min.)

Exp. No.		Contrast (No irradiate) Agar plate count			Irradiate Agar plate count		
		Covered place (C)	Exposed place (E)	$\frac{C-E}{C}$	Covered place (E)	Exposed place (E)	$\frac{C-E}{C}$
1	yeast	98	101	- 3.0%	72	23	68.1%
	mold	9	9		4	10	
2	yeast	50	69	-38.0	19	6	68.4
	mold	5	9		2	1	
3	yeast	73	80	- 9.6	61	18	70.5
	mold	9	10		14	5	
4	yeast	63	53	15.9	46	16	65.3
	mold	11	9		8	5	
5	yeast	81	84	- 3.7	61	20	67.3
	mold	4	7		6	3	
Average	yeast	——	——	- 7.1	——	——	67.4

Table 8

Comprison of Czapek's agar plate count. (Yeast and mold)
(15W. G. L., interval 50cm, 30min.)

Exp, No.		Contrast (No irradiate) Ager plate count			Irradiate Agar plate count		
		Covered place (C)	Exposed place (E)	$\frac{C-E}{C}$	Covered place (C)	Exposed place (E)	$\frac{C-E}{C}$
1	yeast	391	412	- 5.4%	115	51	55.7%
	mold	70	65		32	25	
2	yeast	44	50	-13.6	45	22	51.2
	mold	7	8		7	5	
3	yeast	48	51	- 4.1	33	16	51.6
	mold	1	1		0	0	
4	yeast	18	19	- 5.6	18	8	55.6
	mold	2	3		2	1	
5	yeast	39	41	- 5.1	28	12	57.2
	mold	2	3		1	1	
Average	yeast	——	——	- 4.7	——	——	54.2

Table 9

Comparison of Czapek's agar plate count. (Yeast and mold)
(15W. G. L., interval 1m, 60min.)

Exp. No.		Contrast (No irradiate)			Irradiate		
		Covered place (C)	Exposed place (E)	$\frac{C-E}{C}$	Covered place (C)	Exposed place (E)	$\frac{C-E}{C}$
1	yeast	25	31	-24.0%	32	15	53.2%
	mold	5	5		8	7	
2	yeast	111	129	-16.2	115	65	43.5
	mold	7	9		2	3	
3	yeast	89	93	- 4.4	75	35	53.4
	mold	2	4		3	5	
4	yeast	103	112	- 8.7	502	253	49.7
	mold	4	6		17	13	
5	yeast	136	127	6.7	48	24	50.0
	mold	6	5		5	4	
Average	yeast	——	——	- 9.6	——	——	49.8

Table 10

Comparison of Czapec's agar plate count. (Yeast and mold)
(15W. G.L., interval 1m, 30min.)

Exp. No.		Contrast (No irradiate) Agar plate count			Irradiate Agar plate count		
		Covered place (C)	Exposed place (E)	$\frac{C-E}{C}$	Covered place (C)	Exposed place (E)	$\frac{C-E}{C}$
1	yeast	48	45	6.3%	123	43	65.1%
	mold	12	10		7	4	
2	yeast	58	57	1.5	119	60	49.5
	mold	8	9		9	13	
3	yeast	53	59	-11.3	46	31	32.7
	mold	1	2		3	8	
4	yeast	123	130	- 5.6	101	57	43.6
	mold	9	11		8	7	
5	yeast	153	143	6.6	44	27	38.7
	mold	7	8		9	6	
Average	yeast	——	——	- 0.4	——	——	45.8

○ 考　察

以上の結果からみれば対照として行つた、照射しない場合に於ては、何れの場所とも微生物の数は略同数であるが直接照射した場合は明らかに光線のあたる場所と然らざる場所とに著しい差がある。即ち細菌及酵母は落下して平板上に附着したものが殺菌されている。この程度では黴の死滅は認められない。照射された場所の平板に出ている集落は、落下して後照射された時間が殺菌に要する時間よりも短くて、残存即ち殺菌されないうちに照射が終了したものと考えられる。この事から考えれば距離の短い程、時間の長い程死滅する細菌及酵母の数の割合は多い様である。

紫外線殺菌灯を直接照射すれば自然にいそ細菌、酵母にも1m以内で30分間位で充分殺菌が出来る。黴はこの範囲では効果が認められない。又直接光線があたらなければ殺菌の能力はないと云える。

試験Ⅲ. 鮪煮肉に対する防腐試験

試験Ⅱに依り空気中から落下した細菌及酵母に紫外線殺菌灯を一定時間直接照射すれば、此等を殺菌出来る事は明らかになつた。此の場合照射終了前一定時間内即ち殺菌に要する照射時間より少い時間内に落下して來た細菌等は残存するために、食品等に連続的に間断なく照射せざる限りすべての細菌等を除くことは不可能である。食品の保存の実際上からは、特種の食品以外このことは困難な場合が多い。此の点から考えて食品に断続的に一定時間直接照射した場合如何なる状態を取るか鮪の煮肉を使用して試験を行つた。

○ 試験方法

冷凍鮪の背肉を煮て Chopper にかけ均一に混合してペトリ皿に 30g 採り、120°C (加圧) 30 分間滅菌を行い、24時間毎に 2時間及10時間、50cm の高さから直接照射した。2日毎に照射開始前に鮪肉の一部を採り平板法により生菌数を比較した。

照射しない時は、照射する附近に光線を遮り放置した。(15°~20°C)

○ 試験結果、考察

生菌数の比較は第11表の通りである。

Tadle 11

Comparison of number of viavle bacteria.
(per 1gr of meat.)

Days held at 15~20°C	irradiated time hrs) 0	2	10
2	56×10^3	< 100	< 100
4	50×10^6	30×10^4	39×10^3
6	30×10^9	42×10^7	21×10^6

6日目に於ける鮪肉の表面の狀態は次の通りであつた。

腐敗臭は何れも略同様に著しく强かつた。

黴及酵母は、対照には直徑2mm位の集落が全面無数に点在するのが認められたが、毎日2時間照射のものは、集落の直徑0.5mm位で同様に無数点在したが、10時間照射のものには集落は認められなかつた。

以上の結果から見れば、生菌数が2～3日頃までは対照に比較して照射したものは何れも僅少であるが、其後急激に增加している。最初は照射中の殺菌と殘存菌の繁殖したものは翌日の照射に依り殺菌される爲と考えられる。其後の急激な增加は殘存した菌の繁殖が除々に肉の内部即ち照射光線のとゞかない所迄達すると急激に增加するものであろう。從つて最早この期になると照射の効果は表面のみとなつて、全体からみると防腐の効果は無視された狀態になる爲と考えられる。この事は酵母及黴の結果からも明らかの様に、内部に繁殖することの少い此等は表面に強力に働く殺菌灯のために繁殖を防止されている。試驗に於ては内部の腐敗即ち光線の達しない処の腐敗菌を除くため高圧で完全滅菌を行つてあるので2日位腐敗を防止しているが、実際の場合は半減するものと推察される。照射時間は長い程良好であるが、2時間位でも充分効果を表面に於ては表わしている。

結　　論

以上の試驗から次の如き結論を得た。

1. 本殺菌灯を室内淨化の目的に用いる場合、8坪（高さ2間）の室で天井に向つて5時間照射すると、細菌は約半減するが、酵母及黴に対してはこの程度では効果がなかつた。然し食品衛生上適当数を用うるならば、有効であることは認められた。
2. 室内で培養基上に落下して來た、細菌及酵母に直接照射した時1m以内の距離で30分以内で死滅させることが出來た。
3. 食品に50cmの距離で毎日2時間直接照射すれば表面は殺菌防腐されるが、内部まで殺菌防腐する事は出來ない。酵母及黴に対しても表面は効果がある。かまぼこの如く表面を防腐すれば貯藏に効果のあるものには、有効である。

文　　献

1) 寺本、堀、飯盛：醱酵工学, 31, 23, 1953.

鯨族標識調査に於ける日本近海の抹香鯨及鰛鯨の資源的一考察

大津留　健

A STUDY ON THE STOCK OF SPERM AND SEI WHALE IN THE ADJACENT WATER OF JAPAN MADE IN THE WHALE MARKING SURVEY.

By Ken Otsuru

Synopsis

Sperm whales in the adjacent sea of Japan are found in an area from the Japanese coast to the vicinity of 180° East spreading in an east to westerly direction with a nearly even density and continuous distribution. Near the shore the percentage of large size sperm whales (above 35 feet) is about 20%, but in the outer sea about 40%. But it is believed that the sperm whales of the north Pacific Ocean and the Japanese coast are of the same stock, however the migration is mostly approximately north-south direction and less for the east-west direction.

The distribution of sei whales is identical to that of sperm whale, however it is believed that while a intermingling is made in the east-west direction simultaneously, migration in a north-south direction is made.

日本沿岸の夏季に於ける鯨(ここでは抹香、鰛鯨を示す)の分布範囲は、鰛鯨は三陸沖から南千島附近まで(1)抹香鯨のハレムの主群は三陸沖から北緯43度附近まで、ハレムをつくらぬ雄は、三陸沖から北緯61度附近までと云われている(1),(2)。而も黒潮の優勢な年には漁場の中心は北寄りで弱い時には南寄りになる傾向がある。

捕獲位置から見た漁場の沿岸からの距離は、資源の減少と捕鯨船の大型化に伴つて、次第に沖合に出ている(1)。尚 Townsend の報告(3)には、前世紀の帆船時代の抹香漁場は極東側に於ては日本の東北方沖合及、日本とハワイの中間 $\left(\begin{smallmatrix}28\sim 35\text{度N}\\150\sim 179\text{度E}\end{smallmatrix}\right)$ であると述べてある。

即ち日本近海の鯨は南北方向、東西方向共相当廣範囲に亙つて分布しているが、現在内地沿岸の鯨の資源は限られた操業範囲内の捕獲鯨のみの生物学的、資源学的な判断を基礎にして考察されて居る。然しこの場合内地沿岸の鯨が属する資源全体の大きさ即ち分布範囲とその豊さを知り、沿岸捕獲鯨からその属する全体の資源を推論し得るか否かを予め決定しなければ、捕獲鯨を基礎にしてその資源の変化の傾向を考えることは危險であると思う。

操業水域並その沖合の鯨の調査は 1949年以來 捕鯨船舶裝備改善委員会に於て標識海洋調査に於て行われているが、之等の調査結果に基き前記の点——日本沿岸の鯨が属する鯨資源全体の分布範圍並にその豊さと操業水域の鯨と全体の資源との関係——に就て考察をして行きたい。

図は各年度の鯨種別發見頭数を記入したものであり、〔表1〕は各年次別調査期間と鯨種別の発見頭数を示したものである。〔表2〕では沖合に大型抹香鯨を多く見たので、発見鯨を東経150度以西と以東に別ち35呎以上の鯨の割合(鰛鯨に於ては40呎以上)を比較し、〔表3〕では沿岸漁場附近の調査日数が沖合調査の日数より例年長いので、兩者の鯨の多寡を比較するために1日当り発見頭数の比較を表示したものである。

図で分る様に発見は年に依り疎密があるが、之は單船略一直線に探鯨したこと及び、漁場が海況的に良好な処に出來ることから或る程度当然の結果であるが、4ケ年間分を纏めると各年度の海況的特性が打消されて、抹香鰛共沿岸から沖合まで連続的に分布していることが分る。

Table 1

Investigation period and number of found whale.

Year	Period	Name of investigation ship	No. of found whale					
			Sperm whale	Sei whale	Fin whale	Blue whale	Right whale	Total
1949	July. 15～Aug. 8	8 Sekimaru	995	34	12	1	0	1.042
1950	Sept. 1～Sept. 28	1 Kyomaru	1.181	43	3	0	0	1.227
1951	Aug. 14～Sept. 4	3 Toshimaru	1.050	57	15	1	1	1.124
1952	Aug. 29～Sept. 15	6 Konanmaru	1.045	64	1	0	0	1.110
Total			4.271	193	31	2	1	4.503

Table 2

Ratio Comparison of large size whale. (Ⅱ)

(Sperm whale above 35feet, sei whale above 40feet.)

	Sei whale						Sperm whale					
	West of 150°E		East of 150°E		Total		west of 150°E		East of 150°E		Total	
	above 40feet / under 40feet	%	above 40feet / under 40feet	%	above 40feet / under 40feet	%	adove 35feet / under 35feet	%	above 35feet / under 35feet	%	above 35feet / under 35feet	%
1949	21/1	95.5	2/0	100.0	23/1	96.0	95/486	16.3	62/190	23.6	157/579	18.9
1950	9/2	81.8	4/1	80.0	13/3	81.3	130/457	22.1	266/308	46.4	396/765	34.1
1951	23/6	79.3	9/0	100.0	32/6	84.3	225/578	28.0	57/100	36.3	282/678	29.4
1952	22/7	75.9	19/3	86.4	41/0	80.3	177/713	19.9	52/60	46.4	229/773	22.8
Total	75/16	82.4	34/4	89.5	109/20	84.5	627/2234	21.9	437/658	39.9	1064/2892	26.9
Total (Except 1949)							532/1748	23.3	375/468	44.5	907/2216	29.0

【註】 (1) 初年度1949年は抹香の推定体長不正確なる故之を除いたものも示す。

(2) 頭数は発見頭数中体長を推定せるもののみ (体長不明分を除外)

〔表2〕 に於ては抹香鯨については大型鯨の割合が兩水域で著るしく異る点が最も大きな特徴であり、沿岸では35呎以上は発見頭数の約2割に過ぎないが、沖合では約4割が大型である。(体長の推定は目測であり不正確ではあるが、35呎は法定制限体長であつて捕鯨船員にとつては35呎以上か以下かの判定は比較的に正確であると云い得る。又再捕結果からも誤つた範囲は大体5呎以内であると云い得る) 初年度の1949年は発見鯨の体長推定には重点を置かなかつた故、余り正確ではなかつたので之を除外すると沖合は4割5分となり、その差はより著るしくなる。今1950年を例にとつて更に東西方向に細分し35呎以上の鯨の%の推移を見ると、148度E以西20.4%、148度乃至150度Eは27.7%、150度乃至154度は38.8%、154度乃至157度Eの間は40.6%となつており、沿岸から沖合に行くに従つて大型鯨の割合が漸増していることを示している。

鰛鯨については大型鯨の割合は沿岸で82%、沖合約90%であり、沖合に大型が稍多い傾向はあるが抹香に較べると殆んど差異はないと云い得るであろう。

Table 3

No. of found whale per a day (practically investigated).

	West of 150°E			East of 150°E			Total		
	Practical investigation	No. of found whale		Practical investigation	No. of found whale		Practical investigation	No. of found whale	
		Sei whale	Sperm whale		Sei whale	Sperm whale		Sei whale	Sperm whale
	days			days			days		
1949	16.4	1.8	41.6	6.6	0.8	47.0	23.0	1.5	43.3
1950	15.8	2.1	37.2	6.4	1.6	92.8	22.2	1.9	53.2
1951	12.4	3.1	72.0	5.8	3.1	27.1	18.2	3.1	57.7
1952	8.9	4.5	104.4	4.6	5.2	25.2	13.5	4.7	77.4
Total	53.5	11.5	255.2	23.4	10.7	192.1	76.9	11.2	231.6
Average	13.4	2.6	57.8	5.9	2.4	50.4	19.3	2.6	55.6

【註】 実際調査日数は出入港、荒天躊躇時間を差引いた日数で示す。

1日当りの発見頭数は抹香鯨に於ては4ケ年間の平均では150度E以西は57.8頭、以東では50.4頭であり、沿岸に稍多い。之を年度別に見ると1949年度は沖合が稍多く、1951年度は逆に沿岸が極めて多く、1952年度には更に沿岸の発見が多くなつている。一見このことは前半には沖合に鯨が多く、最近では沿岸の小型鯨群が多くなりつつある様に思われるが、このことは更に調査時期に於ける漁場の海漁況的特性を考慮に入れて、検討する必要がある。

本邦近海の鯨の漁場を海況的特性に依つて概括的な分類をすると、(海漁況の関係については各年度の捕鯨船舶装備改善委員会より出してある標識調査報告に記載しあり)表面水温23.4度の所謂カツオの漁場と、表面水温12乃至18度の所謂サンマの漁場に分けられ、前者は黒潮と親潮系水塊との表面、又は下層に於ける強い接触面であり、後者の漁場は親潮の上面に2.30米の厚さで黒潮系の暖水が北に突出して表面を覆つている海域である。(以下簡単に前者の性格を有する漁場を「カツオ漁場」後者の性格を有するものを「サンマ漁場」と呼ぶ。)

本調査では斯る漁場の海況的特性を把握すると共に、各年次共概ね斯る特性の最も強い処を辿つて調査を行つたが、年に依つては調査時期に黒潮及び親潮の強弱又はその一方が著るしく弱いために潮界の発達不良であり漁場に於ける鯨群の密度が小さかつた時もあり、又所謂「サンマ漁場」に行かなかつた年もあり、或は又沿岸附近のみ著るしく潮界が発達し沖合では発達しなかつた年もある。

1949年には「カツオ漁場」は中程度に発達「サンマ漁場」は東西両水域の中間に発達し、1950年度は「カツオ漁場」が特に沖合に極めて発達して居り、「サンマ漁場」は調査せず1951年度は沿岸の「カツオ漁場」は可成り発達していたが、沖合は急激に黒潮衰退し潮界の形成不良であり鯨群分散して居り、「サンマ漁場」は調査しなかつた。1952年度に於ては沿岸沖合共「カツオ漁場」は発達せず、「サンマ漁場」は極めて顕著であつたが、この部分の調査は沿岸側しか行えなかつた。従つて1952年度ではこの「サンマ漁場」の分を除外すると、150度以西の1日当り発見は33.4頭となり沖合と大差がないことになる。

今「サンマ漁場」を除外して4ケ年間の平均を求めると、沖合1日当り発見頭数50.4頭に比し沿岸は45.8頭となり、逆に沖合が稍多いという結果となる。

従つて表3の1日当り発見頭数に海況的要素を加味して、沿岸と沖合の鯨群の多寡を比較すると、両者略同一か沖合が稍多いのではないかと云えると思う。

鰛鯨に就ては4ケ年平均では沿岸沖合共大差がないということが出来る。

鰛の本表に依る特徴は、抹香の発見頭数と逆の相関即沖合に抹香の多い時には鰛は少く、沿岸に少い時には鰛は比較的多いという現象である。この理由は前記報告にある様に、抹香と鰛の漁場の海況的特性の差に基くものと推定される。即抹香は潮界が表層まで強く発達した処にも密集するに反し、鰛の漁場は潮界が比較的弱く且表層性の処に出来る傾向にある(之は主として「カツオ漁場」に就て)。故に抹香漁場が発達する様な処には鰛の発見少く(1950年度の沖合)潮界発達せず抹香の発見が少い時には鰛は多い(1952年沖合)、という結果になるが「サンマ漁場」では斯る現象は少く、両者は寧ろ比例していると云えるのではないかと思う。

以上4ヶ年間の標識調査の結果を図並に表にて説明したが、之等結果に基き抹香並鰛鯨の資源即ち沿岸の資源と沖合の資源との関係並にこの資源全体の分布範囲に就て次の様に推論する。

1. 抹香鯨

分布は沿岸から沖合700浬附近まで略均一に且連続的に分布して居り、内地沿岸の捕獲の対象となつている鯨は沖合700浬以上（恐らくは Townsend の説の様に更に沖合まで見られると考えられる）、東西方向への拡がりを持つた大きな資源の一部であろう。而も大型鯨が操業範囲内では約2割程度含まれ、沖合に行くに従つてその割合が漸増し、捕獲の影響を受けないと思われる沖合は4割以上であり、この傾向は例年認められること及び之等は何れもハレムであり、異つた年令群の別な回游群とは認められないことより、この特異性は日本近海の抹香資源の本質的な特性を示すものと考えられる。尚少数ではあるが現在までの抹香標識鯨の再捕結果では150E度以東で標識されたものの再捕はない。若し抹香鯨が充分に東西方向に交流混合するならば、全分布範囲共略同一の体長組成を有している筈であるが、斯る特性を示すことは抹香鯨が南北方向には大きな回游をするとしても、東西方向には余り大きな移動交流は行わないのであろうと推定することが出来る（このことは将来の標識並に再捕によつて證明されるであろうが）。従つて沿岸操業範囲内の抹香鯨は捕獲の影響を受けて大型鯨は減少していることを示しているが、引続いてこの沖合には同一資源に属する大型を更に多く含む抹香群があり、操業海域に除々ではあるが大型鯨を補給している状態にあると云い得るので捕獲鯨のみの生物学的結論から得られた資源の状態より更に安定したものであると云うことが出来る。

2. 鰛　鯨

分布範囲は抹香と同様沿岸より沖合700浬以上広範囲に東西方向に略均一に且連続的に分布して居り、而も体長組成は略同一である。

従つて操業範囲内の鰛鯨は東西方向に広く拡がつている資源の一部であるが、鰛鯨はこの分布範囲内での東西方向の移動混合が充分行われて居り、沿岸の捕獲鯨の生物学的特性より得られた資源の特性はその属する鰛資源全体の変化傾向を示すと云えるであろう。

文　献

(1) 笠原：本報告，4，1～99．（1950）
(2) 松浦、前田：捕鯨資料，9，1（1942）
(3) Townsend: Zoologica, 19, 1 (1935)

鯨油の品質の研究 (才11報)

—— 南氷洋抹香鯨の体油及び脳油の性状 ——

大倉俊一、田広敦子

STUDIES ON THE QUALITY OF WHALE OIL (XI)

Properties of body oil and head oil of Antarctic sperm whale

By Shunichi Oknra and Atsuko Tahiro

Synopsis

Several samples of Antarctic (field 5) sperm whale body oil and head oil were analysed. Data conerning iodine value, saponification value and content of unsaponifiable matter were compiled in table 1, 2 and 3. It is noted that they appear to be independent of influencing factors regarding fishing season and fishing gronnds.

前　　書

近海産抹香鯨油の性状については、既に多くの報告(1)があり、又我々も最近それについて報告した(2)。今回は南氷洋抹香鯨の体油について、沃素価、鹸化価、不鹸化物%を測定することによつて、品位の判定に資すると共に、漁期や漁場位置によつて性状に相違があるかどうかを調べるため、母船事業部に試料の採取を依頼し分析を行つた。又脳油についてもタンク別にとつた試料について、沃素価、鹸化価、不鹸化物%を測定した。

実　　験

試　　料

1951/52年度漁期に漁のある限り、2～3日おきにデラバル遠心分離機から流下する精製抹香体油を任意の時刻にとりそれぞれ当日の試料とした。(この年の抹香漁は11月23日から12月31日まで行われた。) 又脳油も抹香漁の終りに各タンク別に試料を採取した。

分析の方法

沃素価はWijs法、鹸化価、不鹸化物%は常法に従つて測定した。

實驗結果

実験の結果は第1,2表に示す通りであつた。

Table 1
Properties of body oils.

Date of sampling	Iodine value	Sapon. value	Unsapon. matter %	Position of factory ship at noon
Nov. 23	81.9	126.8	41.4	111E/55S
Nov. 26	82.8	131.4	38.5	110E/61S
Nov. 29	83.0	128.2	41.9	103E/60S
Dec. 2	73.0 ※	130.2	40.2	120E/60S
Dec. 5	81.7	131.4	39.7	130E/63S
Dec. 7	82.4	126.0	41.7	141E/62S
Dec. 8	60.6 ※	144.1 ※	41.4	142E/62S
Dec. 11	78.6	126.2	43.5	152E/64S
Dec. 20	80.6	129.3	42.4	176E/67S
Dec. 24	82.0	126.2	42.0	161E/69S
Dec. 26	82.2	128.8	41.2	176E/68S
Dec. 29	82.3	127.1	42.1	174E/63S

Table 2
Properties of head oils

Tanks	1 US	1 UP	5 PC	9 PC
Iodine value	55.1	54.1	54.7	56.1
Sapon. value	144.6	142.6	144.5	143.9
Unsapon. matter %	42.7	41.7	43.8	41.3

考察及び要約

1. 体油の中12月8日の試料については、特に低い沃素価が得られ、又鹸化価も腦油に近かつた。これは現地の報告によつても明かな通り、腦油が混入したことが原因であろう。

これに次いで沃素価の低い12月2日の試料について Smirnoff-Grubbs の棄却檢定を行つて見たが、危險率 0.05以下では棄てられない。そこで12月2日の分も腦油混入の疑があるが、これは残して12月8日の値だけを棄てて、沃素価、鹸化価、不鹸化物含有量を統計的に整理してみると第3表の様になる。

Table 3
Statistical arrangement

	Blubber oil			Head oil		
	Iodine value	Sapon. value	Unsapon. matter %	Iodine value	Sapon. value	Unsapon. matter %
Mean	81.0	128.3	41.3	55.0	143.9	42.4
Max.	83.0	131.4	43.5	56.1	144.6	43.8
Min.	73.0	126.0	38.5	54.1	142.6	41.3
Unbiased estimate (α=0.05)	8.482	4.188	1.932	—	—	—
Confidence limit ($1-\alpha$=0.95)	81.0 ± 6.2	128.3 ± 2.2	41.3 ± 3.0	—	—	—
Standard deviation	2.777	1.951	1.326	—	—	—

要するに体油の沃素価、不鹸化物%共にそのバラツキが小さく、時期や漁場位置による差はないように思われる。

又体油及び腦油の不鹸化物の%は、從來近海産抹香鯨油について得られた値よりも数%高いことが判つた。

文　　献

(1) 浦：工化　11, 854　(1908)
辻本：東工試　6, 17　(1911)
谷村：水講　15（2）, 37　(1920)
辻本：東工試　15, 1　(1920)
〃　：　〃　18, 173　(1923)
外山：　〃　22, 189　(1927)
〃　：　〃　〃, 225　(〃)
辻本、小柳：工化　40, 391　(1923)
〃　：　〃　〃, 695　(〃)
上野：工化　41, 643　(1924)
(2) 本報告：5, 42　(1952)

鯨油の品質の研究（才12報）

—— 南氷洋長須鯨油の品質に関する予備調査 ——

大倉俊一、田口吉彦

STUDIES ON THE QUALITY OF WHALE OIL (XII)

Preliminary studies relating to the quality of the Antarctic baleen whale oil

By Shunichi Okura and Yoshihiko Taguchi

Synopsis

1. Acid value and colour (red) of whale oil at the whaling ground were measured during 1948/49, 1949/50 and 1950/51 season. These data have been compiled as in table 2,3,4. It was noted that among their frequency distribution there are some data which descrete from the normal distribution.
2. From these data the mean and standard deviation were calculated for each season. In addition the estimates of the population mean and the standard deviation of the population were obtained.
3. The provisional inspection standard was established considering the actual requirements. The upper limit of colour (red) was decided at 2.4, the lower limit at 0.5, within this range it was possible to regard the colour (red) distribution generally as normal, and the value of $\bar{x}$ (1.59) $\pm 2s$ (0.86) was in agreement with the inspection standard. The upper limit of acid value was established at 1.71 and the lower limit at 0.23. This inspection standard was in through agreement with $\bar{x}$ (0.78) $\pm 3s$ (0.87).

前　　書

最近あらゆる製造工業の部門において、品質管理と言う問題が眞剣にとりあげられ、既にその大きな効果を認められている。

捕鯨母船で鯨油を生産する場合でも、このように進歩した方法を何らかの形で採用し、品質の調整、保持、向上の面に役立たせることが出來ないだろうかと考え予備調査を行つて見た。すなわちその第一段階としての母船橘立丸において1948/49年度、1949/50年度、1950/51年度の三漁期にわたつて毎日測定した品質（色相、酸価）に関するデータを集計し、その結果から生産者の立場から一應の試驗的檢査基準を設定して見た。

実驗と考察

I. 測定方法

(1) 色　　相

色相は Lovibond Tintometre を用い1吋槽で測定した。測定値の変動に関係する要因についてはすでに報告した[1]。

(2) 酸　　價

母船の実驗室では船の動搖のため化学天秤を使用するには困難を感じる。そこで100grの上皿天秤をつかい、試料を丁度5.0grだけ秤り常法通り測定することにした。此の測定値の精度を検討するため、陸上の研究室で次のような実驗を行い、天秤による差、秤量による差を調べてみたが、これらの要因による差は繰返しの変動がこれ位で差支えないとする時は認められなかつた。（第1表）

Table 1

Rough balance		Chemical balance	
Wt. of sample (Gr)	A. V.	Wt. of sample (Gr)	A. V.
2.0	0.57	2.0381	0.56
2.0	0.54	2.0702	0.54
2.0	0.57	2.1536	0.57
5.0	0.53	5.1259	0.55
5.0	0.55	5.1403	0.55
5.0	0.58	4.9293	0.54

Ⅱ. データの整理

1948/49年度、1949/50 年度、1950/51 年度に漁場で毎日一試料をとり、当日の鯨油の品質の判定の資料とするため、酸価と色相を測定した結果は第2～4 表に示す通りであつた。

Table 2

Acid value and colour (red) of daily sample in season 1948/49

Date		Colour (R)	A. V.	Date		Colour (R)	A. V.
Dec.	16	1.7	0.28	Feb.	1	1.0	1.81
	17	1.9	0.57		2	1.0	1.49
	19	3.5	1.16		3	1.1	0.90
	20	2.2	1.21		4	1.0	0.70
	21	2.1	1.46		5	1.1	1.22
	23	2.1	0.84		6	2.0	0.86
	24	1.8	1.24		7	1.1	0.60
	27	1.4	1.38		8	1.3	2.56
	29	1.9	1.24		9	1.0	1.22
	30	1.7	1.08		10	1.1	0.98
	31	2.9	1.37		11	1.8	0.98
					12	1.1	1.12
Jan.	2	2.4	1.56		13	1.7	0.54
	3	2.3	0.70		14	1.3	1.14
	4	2.3	1.12		15	1.6	1.20
	6	2.3	1.33		16	2.0	1.07
	7	1.8	1.39		17	1.6	0.79
	9	1.4	1.02		19	2.8	1.14
	10	1.7	2.36		21	1.7	1.79
	11	1.2	0.72		22	2.1	0.52
	12	1.7	0.92		23	1.8	0.71
	13	2.0	0.98		24	1.0	0.88
	15	0.7	0.88		25	2.4	0.77
	17	1.4	0.68		27	1.8	1.06
	18	1.0	0.83		28	2.0	0.92
	19	1.1	0.63				
	20	1.2	2.00	Mar.	1	1.8	0.54
	21	2.1	0.50		2	2.1	0.93
	22	2.2	0.89		3	1.9	0.63
	24	1.4	2.38		4	1.7	0.72
	25	1.4	1.01		5	1.7	0.40
	26	1.0	0.73		6	2.0	0.64
	27	2.0	1.13		11	4.1	2.20
	28	1.0	0.86		12	3.8	1.44
	30	2.0	2.39		13	2.2	0.38
	31	1.2	2.74		14	2.1	0.56
					15	1.5	0.58
					16	1.1	0.52
					17	1.9	1.08
					19	3.4	1.58

Table 3

Acid value and colour (red) of daily sample in season 1949/50

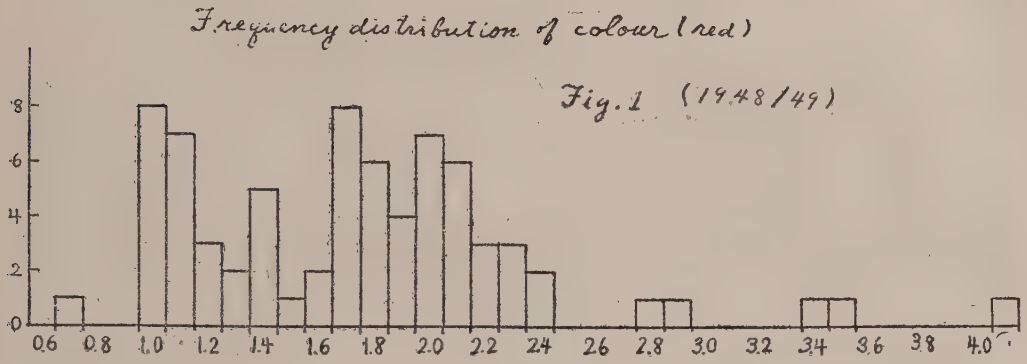
Date		Colour (R)	A. V.	Date		Colour (R)	A. V.
Dec.	22	2.2	0.42	Feb.	1	1.3	0.50
	23	1.3	0.78		3	1.4	0.46
	24	2.4	0.54		4	2.1	0.66
	25	2.1	0.58		5	2.3	0.72
	26	3.1	0.82		6	0.9	0.67
	27	3.8	4.20		7	1.6	0.35
	28	2.2	0.98		8	1.8	0.55
	29	1.6	0.56		9	2.6	0.62
	30	0.9	0.40		10	1.1	0.46
	31	1.2	0.60		11	1.1	0.43
					13	1.6	0.53
Jan.	2	3.5	1.54		14	0.8	0.29
	3	3.9	1.70		15	1.5	0.32
	4	1.3	0.74		16	1.4	0.71
	5	2.1	2.20		17	1.5	0.52
	6	2.5	1.18		18	2.2	0.58
	8	2.3	1.36		19	1.6	0.28
	9	1.3	0.44		20	1.0	0.48
	10	1.4	0.46		21	1.0	0.32
	11	1.8	1.08		22	1.6	0.39
	13	1.0	0.42		23	1.3	0.40
	14	2.1	0.72		24	1.4	0.37
	15	1.1	0.52		25	1.0	0.48
	16	2.1	0.74		26	1.5	0.37
	17	1.2	0.68		27	1.2	0.51
	18	2.8	0.90		28	1.6	0.52
	19	1.1	0.36				
	20	1.1	0.58	Mar.	1	1.7	0.40
	22	1.7	0.78		2	1.6	0.38
	23	1.3	0.52		3	2.2	3.23
	24	1.2	0.94		4	3.2	2.40
	25	1.2	0.70				
	26	2.4	0.72				
	27	1.4	0.70				
	28	1.8	0.66				
	29	2.1	0.44				
	30	1.7	0.64				
	31	1.2	0.70				

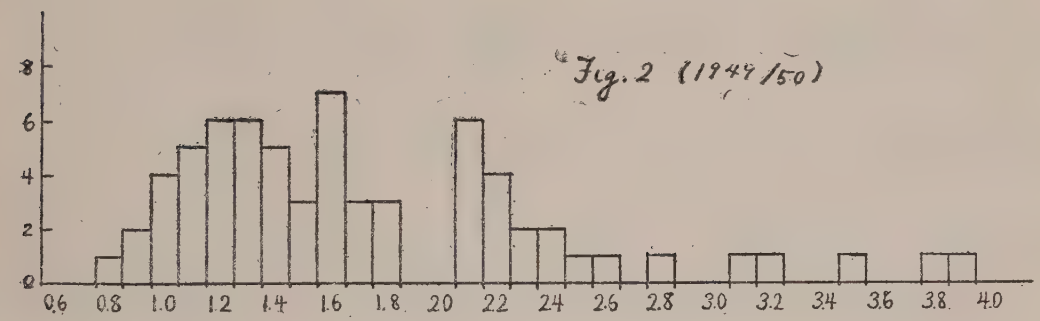
Table 4

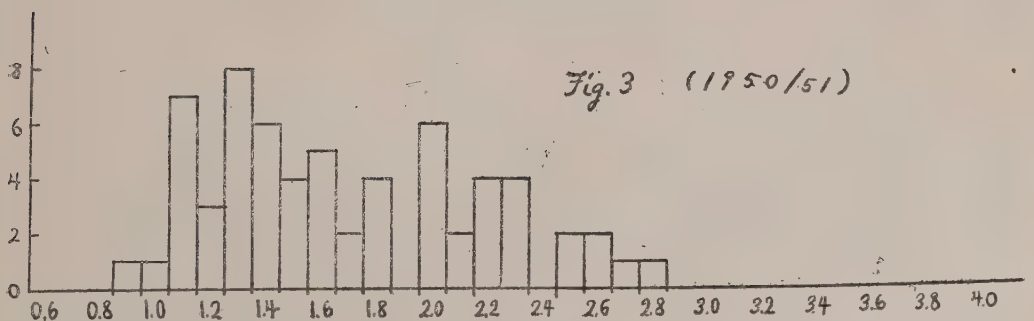
Acid value and colour (red) of daily sample in season 1950/51

Date		Colour (R)	A. V.	Date		Colour (R)	A. V.
Dec.	22	1.8	0.48	Feb.	1	1.4	0.70
	23	2.3	0.49		2	1.6	0.95
	24	1.6	0.47		3	1.1	0.53
	25	2.2	0.69		4	1.8	1.15
	26	2.5	0.62		5	2.3	1.36
	27	2.0	0.97		6	1.2	0.86
	28	2.6	1.92		7	1.6	0.61
	29	2.1	0.91		8	1.3	0.56
	30	2.0	1.15		9	1.4	0.67
	31	2.0	1.10		10	1.6	0.71
					11	1.2	0.86
Jan.	1	1.7	1.02		12	2.5	3.44
	2	2.0	4.24		13	0.9	0.74
	3	2.0	1.75		17	1.3	0.90
	4	1.3	0.64		18	1.4	0.68
	5	2.6	2.07		19	1.8	0.90
	6	1.3	0.47		20	2.2	1.90
	7	1.0	1.02		21	1.3	0.63
	8	1.1	0.79		22	1.7	0.67
	9	2.2	6.80		23	1.1	0.58
	10	1.8	1.93		24	2.3	1.18
	11	1.1	0.74		25	2.2	1.01
	12	1.2	0.97		27	2.7	0.92
	14	1.3	0.50				
	15	1.6	1.24	Mar.	5	1.0	0.53
	16	1.1	0.62		6	1.3	1.03
	20	2.8	0.42		7	1.4	0.46
	22	2.3	0.23		8	1.5	0.78
	23	1.4	0.56		9	1.3	0.59
	24	2.1	0.95				
	25	1.4	0.93				
	26	1.1	0.59				
	27	1.5	0.62				
	28	1.5	1.03				
	30	1.1	0.71				
	21	1.5	1.12				

これらの結果を整理して度数分布柱状図で表したものが第1～3図（赤色度）、第4～6図（酸価）である。







Frequency distribution of A.V.

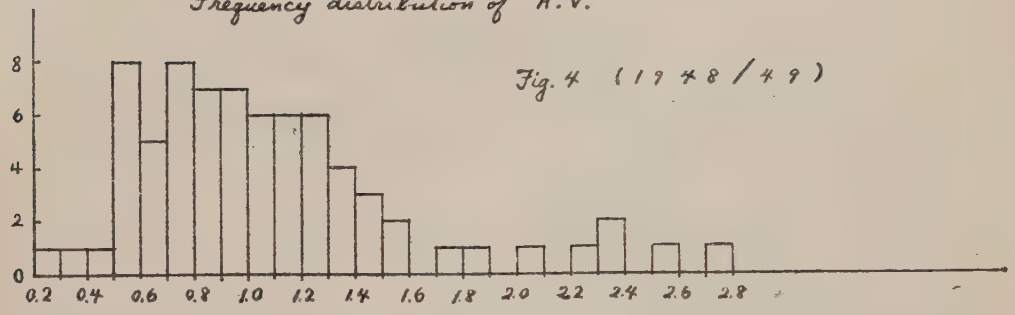


Fig. 4 (1948/49)

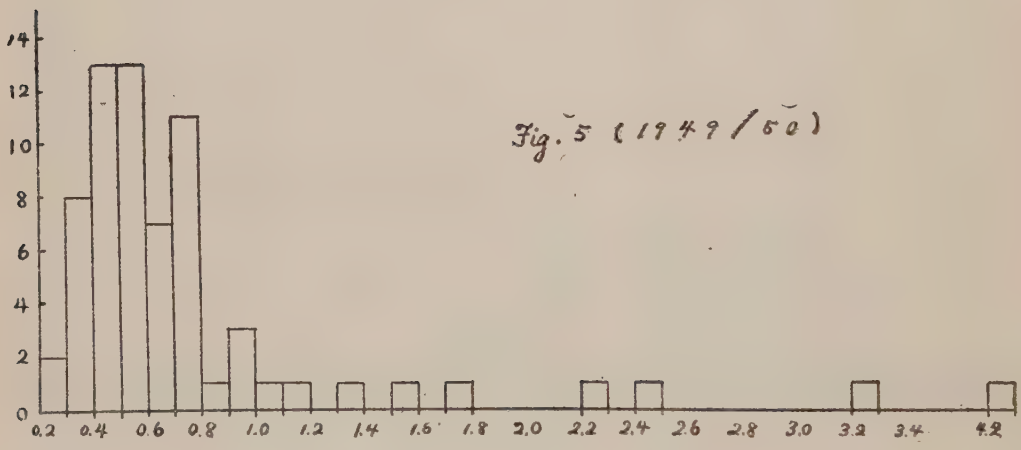


Fig. 5 (1949/50)

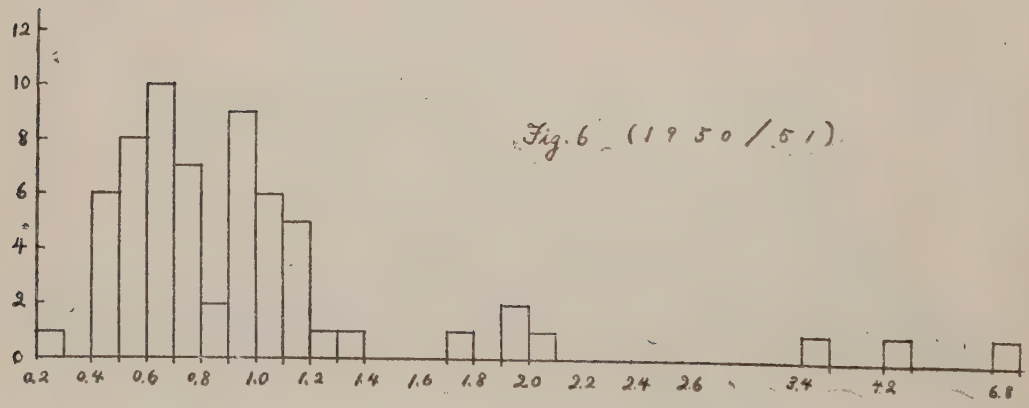


Fig. 6 (1950/51)

図で見る通り赤色度、酸価の度数分布は完全な正規分布でなく、とび離れて高い値が時々出現する。

Ⅲ. 平均値と標準偏差の計算

過去のデータについて各年度毎に赤色度（第5表）、酸価（第6表）の平均値及び標準偏差を求めて見た。それぞれの標準偏差はかなり大きい。

Table 5
Means and standard deviations of colour (red)

season	1948 / 49	1949 / 50	1950 / 51
Mean	1.78	1.74	1.69
Standard deviation	0.659	0.680	0.486
Size of sample	74	67	63

Table 6
Means and standard deviations of A. V.

season	1948 / 49	1949 / 50	1950 / 51
Mean	1.09	0.76	1.05
Standard deviation	0.521	0.656	0.961
Size of sample	74	67	63

Ⅳ. 試験的検査基準の設定

既に述べたように過去の測定値が赤色度、酸価共に正規分布をしないのは、原料自体或は製油工程に原因があると考えられるのであつて、我々はその原因を確めて、できれば之を除去しなければならぬと言う品質管理以前の問題に当面したわけである。

それには先づ個々の試料について色相が悪い、酸価が高いと言う限界をさしあたつて決める必要があるが、従来の商慣習の基準による許りでなく、生産の現場の立場も考慮して検査基準を設定することが品質向上の手段として望ましい。

先づ赤色度について、平均値(x)の理論上の平均の推定値($\bar{x}$)と、もとの分布の標準偏差(s)の推定値($\bar{s}$)を第5表から求めると、

$\bar{x}=1.74$

$\bar{s}=0.63$　が得られる。

そこで検査基準を、$x \pm 3\bar{s}$ すなわち 1.7 ± 1.9 と定めることも出来るが、此の基準を上まわる数値は204例中僅か3例しかない。（正規分布の場合の理論値は0.5回）。この場合良質油を不良品と誤つて判定する確率は小さいが、我々の目的は差当つて製油工程における缺陥の発見や、不良品を除去する点におくべきであるから、不良品であるのに良質油と誤つて判断する危険率を少なくした方が有利であると同時に、商慣習上の要請や生産の現状を考慮して検査基準の上限を

$\bar{x}+\bar{s}=1,74+0.63$

下限を

$\bar{x}-2\bar{s}=1.74-1.26$

と定めたらどうだろうか。此の場合下限を外れるものはなく、上限から出るものは204例中19例で、しかもこれらは正規分布から外れた値であることが直観的にも認められる程度のものが大部分である。従つて変則的ではあるが、この検査基準を生産の現場に適用して差支えないものと考える。

又酸価については次の値が得られる。

$\bar{x}=0.97$　$\bar{s}=0.74$

これから赤色度の場合と同様な理由で検査基準を $x \pm \bar{s}$ として計算して、上限を0.97+0.74，下限を0.97−0.74としたら良さそうに思われる。この場合検査基準を上廻るものは204例中17例で下廻るものはな

い。そしてこの基準内の値は赤色度では大体正規分布をしていると見なし得るが、酸価では正規分布からやゝ偏っている。その原因は1949/50年度の酸価が特に低いものが多かつた爲と思われる。

以上の検査基準内の値について、新に平均値と標準偏差を求めてみると、赤色度は第7表、酸価は第8表のようになる。

Table 7
Means and standard deviations of colour (red)

Season	1948 / 49	1949 / 50	1950 / 51
Mean	1.64	1.54	1.59
Standard deviation	0.443	0.436	0.400
Size of sample	68	59	57

Table 8
Means and standard deviations of A. V.

Season	1948 / 49	1949 / 50	1950 / 51
Mean	0.93	0.62	0.78
Standard deviation	0.312	0.279	0.278
Size of sample	65	63	56

これから得られた赤色度の平均の推定値は、$x=1.59$ 標準偏差の推定値は $s=0.43$ である。即ち我々が設定した検査基準は $x\pm 2s$ (1.59 ± 0.86) の範囲とよく一致する。又酸価の平均の推定値は、$x=0.78$ 標準偏差の推定値は $s=0.29$ で、我々が設定した検査基準は $\bar{x}\pm 3s$ (0.78 ± 0.87) とよく一致する。

要　　約

1. 1948/49, 1949/50, 1950/51年度にわたつて、毎日測定した漁場における鯨油の赤色度及び酸価の測定値を集計した結果は第1～6図に示す通りで、その度数分布は正規分布ではないことを知つた。又その原因は恐らく原料や製油工程に缺陥がある爲と考えられる。
2. そのデータから各漁業年度毎に平均値及び標準偏差を計算し、更に各平均値の理論上の平均の推定値及びもとの分布の標準偏差の推定値を求めた。
3. さし当つての試験的検査基準を実際の必要と見合つて設定した。即ち赤色度の上限を2.4下限を0.5とした。この範囲内では赤色度の分布は大体正規分布とみなすことができ、又 $\bar{x}$ (1.59) $\pm 2s$ (0.86) とした値とよく一致した。

又酸価の上限を1.71、下限を0.23とした。この限界は $\bar{x}$ (0.78) $\pm 3s$ (0.87) とよく一致する。

文　　献

佐藤、遠藤、小川：実驗計画と品質管理
奥津：工場における推計学の問題とその解き方
白崎：初心者のためのやさしい品質管理
増山：実驗計画法大要

1) 本報告：5, 19 (1952)

鯨油の品質の研究（第13報）

—— 南氷洋鯨油の品質管理の爲の予備試驗 ——

大倉俊一、田口吉彦

STUDIES ON THE QUALITY OF WHALE OIL (XIII)

Preliminary experiment for quality control of Antarctic whale oil

By Shunichi Okura and Yoshihiko Taguchi

Synopsis

During the 1949/50 season, the colour and acid value of refined whale oil from the purifier was measured every 2 hours (table 1-5). After the rejection of outlying observations, the mean and standard deviation for each group were calculated. From these, the preliminary control limits of the mean and standard deviation per day were established for the case of every 3 hours sampling.

前　　書

南氷洋漁場において測定した長須鯨油の各漁業年度毎の赤色度、酸価の平均値、標準偏差及びこれ等から定めた檢査基準については、既に前報で報告した。これらは赤色度と酸価について Settling tank 毎に全数檢査を行う場合、たまたま得られた一個の値が特に良いとか悪いとか言うことを判定する基準として使用すれば便利であろうと考えられる。

然しながら品質管理は全数檢査によるよりも、むしろ抜取試料の測定値の平均と標準偏差（或は平均と範囲）によつて行われることが多い。今仮りに清淨機室で毎日一定時間毎に逐次試料をとり赤色度と酸價を測定し、それらの平均値や標準偏差を求め管理図に記入して行くことによつて、不良品（2号油）の出來る原因の発見や処置、或は品質の均一性の保證が出來るとすれば、製油技術の向上、鯨油の品質の改良という点から見て是非共望みたいことである。

將來このように理想的な品質管理を行う場合を豫想して、1949/50年度には次のような実驗を行い、平均値及び標準偏差の試驗的管理限界を設定してみた。尙試料をとり実驗を行つた当日の漁況は大体中漁乃至大漁であつた。

実驗と結果

実驗は1950年1月13日、1月27日、2月1日、2月3日、2月4日の5回にわたつて行つた。すなわち清淨機（デラバル遠心機）から出て來る精製油を2時間毎に試料としてとり直ちに酸価及び色相を測定した。測定の方法は前報で述べた通りである。

実驗の結果は第1～5表に示す通りであつた。

Table 1 Data of Jan. 13–14. (Group Ⅰ.)

No. of sample	Time of sampling	Colour		Acid value
		Red	Yellow	
(1)	02–00	(2.3 ※)	12.6	(1.77 ※※)
(2)	04–00	(2.1)	6.4	(1.54 ※※)
3	11–00	2.2	9.0	0.93
4	13–00	2.0	7.5	0.63
5	15–00	2.3	7.4	0.66
6	17–00	1.0	6.0	0.51
7	19–00	1.1	5.9	0.43
8	21–00	0.7	5.1	0.39
9	23–00	1.1	3.5	0.51
10	01–00	1.0	4.3	0.50
11	03–00	1.3	4.4	0.53

No. (1), (2) are samples of bottom oil in the receiving tank.
※ ; Significant for rejection of outlying observations (Smirnoff-Grubbs).
※※ ; Very significant.

Table 2 Data of Jan. 27–28. (Group Ⅱ.)

No. of sample	Time of sampling	Colour		Acid value
		Red	Yellow	
12	17–30	1.7	7.6	0.62
13	19–30	1.8	7.1	0.62
14	21–30	1.5	5.2	0.62
15	23–30	1.8	8.3	0.60
16	01–30	1.6	6.3	0.50
17	03–30	1.5	7.0	0.70
18	05–30	1.8	6.8	0.67

Table 3 Data of Feb. 1. (Group Ⅲ.)

No. of sample	Time of sampling	Colour		Acid value
		Red	Yellow	
19	01–30	1.2	5.0	0.44
20	03–30	1.7	6.8	0.51
21	05–30	1.5	6.0	0.42
22	07–30	1.8	5.2	0.47
23	09–30	1.2	7.7	0.66
24	11–30	1.0	3.4	0.51
25	13–30	1.1	7.1	0.51

Table 4 Data on Feb. 3 (Group Ⅳ.)

No. of sample	Time of sampling	Colour		Acid value
		Red	Yellow	
26	08–10	1.1	4.0	0.38
27	10–10	1.1	6.3	0.43
28	12–10	1.1	6.1	(1.39 ※※)
29	14–10	1.1	10.2	0.65
30	16–10	2.0	7.5	0.58
31	18–10	1.4	8.3	0.46
32	20–10	1.7	6.9	0.49
33	22–10	1.5	7.6	0.47

Table 5 Data on Feb. 4 (Group Ⅴ.)

No. of sample	Time of sampling	Colour		Acid value
		Red	Yellow	
34	00–10	1.4	7.3	0.47
35	02–10	1.7	6.8	0.56
36	04–10	1.5	7.2	0.76
37	06–10	2.1	7.6	(3.70 ※※)
38	08–10	1.7	7.3	(1.05 ※※)
39	10–10	2.5	9.7	0.80
40	12–10	2.0	7.7	0.57
41	14–10	1.5	5.5	0.45
42	16–10	1.0	4.2	0.45
43	18–10	1.1	4.2	0.45
44	20–10	2.2	10.1	0.65
45	22–10	1.6	7.3	0.48

考　　察

棄却検定

以上の各表毎に赤色度と酸価について、Smirnoff-Grubbs の棄却検定を試みた。※.,※.※印を附けた数値は同検定に対し有意である。即ち何か特別な要因に支配されて出現した値であると考えられる。

赤色度の統計量と管理限界

No.（1），（2）の数値を除いて、各表を一組としてそれぞれの平均値と標準偏差を計算した。（第4表）

Table 6
Means, Variances and standard deviations of colour (red)

Group	Size of sample (n)	Mean ($\bar{x}$)	Variance (s^2)	Standard deviation (s)
Ⅰ	9	1.41	0.3080	0.555
Ⅱ	7	1.67	0.0164	0.128
Ⅲ	7	1.36	0.0829	0.288
Ⅳ	8	1.38	0.1019	0.319
Ⅴ	12	1.69	0.1807	0.425

この表から各組の平均値（x）の平均の推定値（$\bar{x}$）及びもとの分布の標準偏差の推定値（$\bar{s}$）を求めると、

$\bar{\bar{x}}=1.52$,　$\bar{s}=0.412$

と言う値が得られる。従つて平均値（x）の管理限界は各組について第7表の様になる。

Table 7
Control limits of colour (red) mean

Group	Size of sample	Upper control limit of $\bar{x}$	Lower control limit of $\bar{x}$
I	9	1.97	1.07
II	7	2.04	1.00
III	7	2.04	1.00
IV	8	2.00	1.04
V	12	1.90	1.14

これによつて管理図を描き、各表の平均値を記点したものが第1図である。

又標準偏差の管理限界を各組について計算した結果は、第8表、第2図に示した。

Table 8
Control limits of standard deviation of colour (red)

Group	Size of sample	Upper control limit of s	Lower control limit of s
I	9	0.73	0.09
II	7	0.78	0.04
III	7	0.78	0.04
IV	8	0.75	0.07
V	12	0.68	0.14

以上の結果を実際の必要と見合つて、3時間毎に試料をとつた場合（1日8試料）の赤色度の平均値の試験的管理上限を幾分厳密にとつて1.9，下限を1.1，標準偏差の試験的管理上限を0.70，下限を0.10としたら適当ではないかと考える。

酸価の統計量と管理限界

棄却検定に対して有意となつた数値を除いて、各表を一組としてそれぞれの平均値、分散、標準偏差を計算した。（第9表）

Table 9
Means and standard devations of acid value

Group	Size of sample (n)	Mean ($\bar{x}$)	Variance (s^2)	Standard deviation (s)
I	9	0.554	0.0270	0.164
II	7	0.619	0.0013	0.036
III	7	0.497	0.0109	0.104
IV	7	0.497	0.0072	0.085
V	10	0.564	0.0156	0.125

第9表から各組の平均値（x）の平均の推定値（x）及びもとの分布の標準偏差の推定値（s）を計算すると

$\bar{x}=0.560$, $\bar{s}=0.1237$

と言う値が得られる。

これから平均値（x）の管理限界を各組について計算した結果は第10表に示した。

Table **10**

Control limits of mean of acid value

Group	size of sample	Upper control limit of $\bar{x}$	Lower conrol limit of $\bar{x}$
Ⅰ	9	0.695	0.425
Ⅱ	7	0.718	0.402
Ⅲ	7	0.718	0.402
Ⅳ	7	0.718	0.402
Ⅴ	10	0.687	0.433

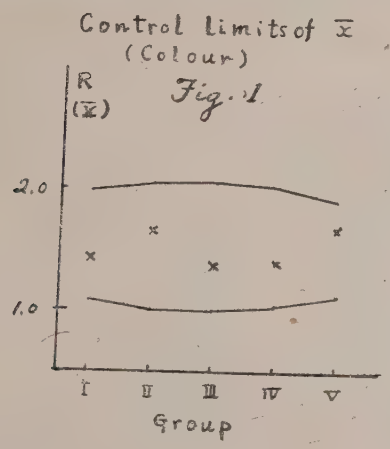
これによつて管理図を描き各組の平均値を記点してみると第3図のようになる。又標準偏差の管理限界は第11表，第4図に示した。

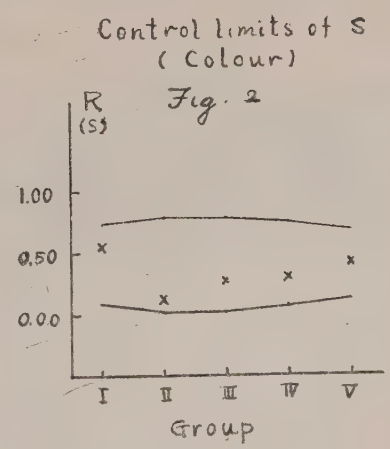
Table **11**

Control limits of standard deviation of acid value

Group	No. of sample	Upper control limit of s	Lower control limit of s
Ⅰ	9	0.219	0.028
Ⅱ	7	0.235	0.012
Ⅲ	7	0.235	0.012
Ⅳ	7	0.235	0.012
Ⅴ	10	0.213	0.034

以上の結果から3時間毎に試料をとつた場合の酸価の平均値の試験的管理上限は0.70下限は0.42とし，又標準偏差の管理上限を0.22，下限を0.02としたら適当ではないかと考える。





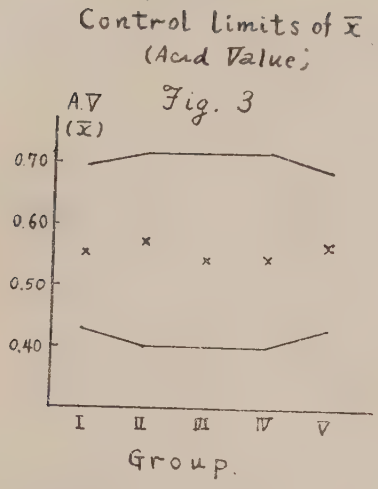


Fig. 3

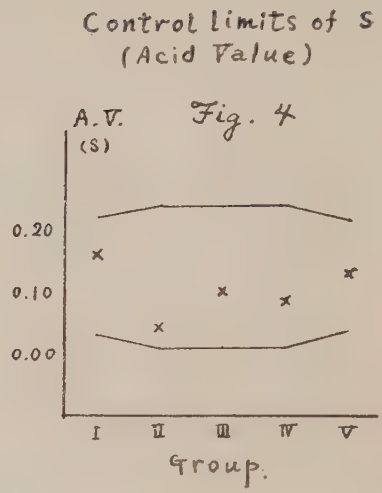


Fig. 4

要　　約

1. 1949/50年度に5回にわたり2時間おきに清浄機（デラバル遠心機）から試料をとり、赤色度、酸価を測定した結果について棄却検定を行つた後平均値や標準偏差を求め、更に各組の平均値の平均の推定値及びもとの分布の標準偏差の推定値を計算した。
2. これらの値から、3時間おきに試料をとつた場合の一日の平均値と標準偏差の試験的管理限界を設定してみた。即ち赤色度の平均値の管理限界は、1.1～1.9，標準偏差の管理限界は0.10～0.70とした。又酸価の平均値の管理限界は0.42～0.70，標準偏差の管理限界は0.02～0.22とした。
3. 赤色度の平均値の管理限界は商慣習上の必要を考慮すると幾分値が高く、又巾も広すぎる様である。この点については理想的な管理状態に1日も早く到達するよう、製造工程の改善と安定化に努力しなければならないと考える。
4. 酸価の管理限界は商慣習の点から見ても問題はなさそうである。しかし時々棄却検定に対して有意となるような高い値が出現する。この原因を発見したり適当な処理方法を講ずることはぜひ必要であろう。
5. こゝに我々の得た赤色度と酸価の平均や標準偏差の推定値は、前報で知り得たものより何れも小さい。その原因はサムブリングの性質上、漁況が中漁乃至大漁の場合であつたため原料が順調に供給され、製造工程が幾分でも安定していたからであると考えられる。

文　　献

統計科学研究会：統計数値表

森口：初等数理統計学

佐藤、遠藤、小川：実験計画と品質管理

奥津：工場における推計学の問題とその解き方

白崎：初心者のためのやさしい品質管理

鯨油の品質の研究 (才14報)

—— 製油機械別による色相(と酸価)の時間的変化 ——

大倉俊一、田口吉彦

STUDIES ON THE QUALITY OF WHALE OIL (XIV)

The time series of colour (red) of Kvaerner boiler and Hartmann boiler oil.

By Shunichi Okura and Yoshihiko Taguchi

Synopsis

During 1951/52 season, whale oil produced by Kvaerner boiler and Hartmann boiler was processed quite separately.

Hourly sampling of each manufacturing equipment was made and mainly the colour (red) and partly the acid value were measured. The results obtained are as follows:

(1) The colour (red) and acid vulue of whale oil from Kvaerner boiler are higher compared with those from Hartmann boiler.

(2) The population of colour (red) and acid value of whale oil from Kvaerner boiler and Hartmann boiler is entirely different. The measured values which indicated in report XII and XIII are those of obtained by mixed sample of both oil.

(3) Furthermore the time series of colour (red) was examined by length and number of "run". As the consequence following phenomena were recognized. (a) Once the fluctuation in colour (red) occurs, there is a tendency of its continuation. (b) Good quality oil by Kvaerner boiler is especially produced periodically in the afternoon.

前　　書

捕鯨母船の採油機械には Kvaerner boiler と Hartmann boiler (以下略して K.B., H.B. とする) の二種類がある。

さて1950/51年度までは、K.B. でとつた油も H.B. でとつた油も、共に Heating tank で混合された後清浄機(デラバル遠心機)で精製されていたが、1951/52年度においては兩者は全く別個に取扱われ精製された。

そこで製油機械別に製品の品質の時間的変化を調査することによつて、製油原料や製油條件の相異による品質の差を比較してみた。但し此の実験においては、色相に重点をおいたため酸価は時々しか測定しなかつた。

実　　験

試料のとり方: K.B. 製品試料と H.B. 試料とを別々に清浄機(デラバル遠心機)から1時間毎にとつた。

測定の方法: 従來の報告で述べた方法によつた。

実験の結果: 次の通りであつた。(第1表)

Table 1

Colour (and acid value) of K.B. and H.B. oil

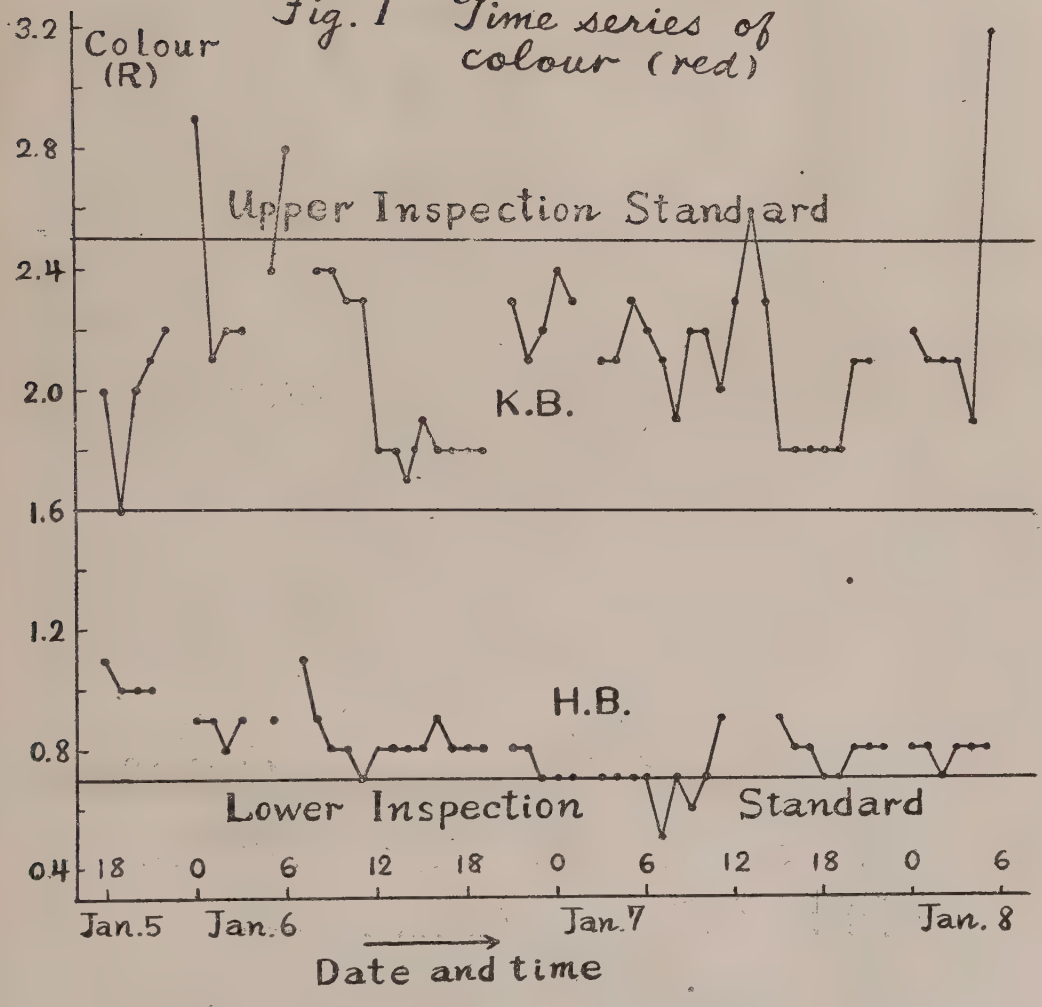
Time of sampling		Colour (red)		Acid value	
		K. B.	H. B.	K. B.	H. B.
Jan. 2	18-00	2.0	1.1	0.49	0.22
	19-00	1.6	1.0	0.52	0.21
	20-00	2.0	1.0		
	21-00	2.1	1.0		
	22-00	2.2	—		
	23-00	—	—		
	24-00	2.9	0.9	0.64	0.16

Table 1. (Continued)

Time of sfmpling		Colour (red)		Acid value	
		K. B.	H. B.	K. B.	H. B.
Jan. 3	01-00	2.1	0.9		
	02-00	2.2	0.8		
	03-00	2.2	0.9		
	04-00	—	—		
	05-00	2.4	0.9		
	06-00	2.8	—	0.72	—
	07-00	—	1.1		
	08-00	2.4	0.9		
	09-00	2.4	0.8		
	10-00	2.3	0.8		
	11-00	2.3	0.7		
	12-00	1.8	0.8		
	13-00	1.8	0.8	0.85	0.16
	14-00	1.7	0.8		
	15-00	1.9	0.8		
	16-00	1.8	0.9	0.98	0.14
	17-00	1.8	0.8	1.04	—
	18-00	1.8	0.8		
	19-00	1.8	0.8	1.04	0.14
	20-00	—	—		
	21-00	2.3	0.8		
	22-00	2.1	0.8		
	23-00	2.2	0.7	0.89	0.16
	24-00	2.4	0.7		
Jan. 4	01-00	2.3	0.7		
	02-00	—	—		
	03-00	2.1	0.7		
	04-00	2.1	0.7		
	05-00	2.3	0.7		
	06-00	2.2	0.7	0.85	—
	07-00	2.1	0.5		
	08-00	1.9	0.7	0.97	—
	09-00	2.2	0.6		
	10-00	2.2	0.7		
	11-00	2.0	0.9		
	12-00	2.3	—		
	13-00	2.6	—		
	14-00	2.3	—	1.14	—
	15-00	1.8	0.9		
	16-00	1.8	0.8		
	17-00	1.8	0.8	1.06	0.14
	18-00	1.8	0.7		
	19-00	1.8	0.7		
	20-00	2.1	0.8		
	21-00	2.1	0.8	1.80	0.22
	22-00	—	0.8		
	23-00	—	—		
	24-00	2.2	0.8		
Jan. 5	01-00	2.1	0.8		
	02-00	2.1	0.7		
	03-00	2.1	0.8		
	04-00	1.9	0.8		
	05-00	3.2	0.8		

第1表の中から赤色度についてその時間的変化と、第12報で設定した検査基準の上限、下限を記入したものが第1図である。

K.B. H.B. 別の赤色度の度数分布は第2図、又例数が少いが酸価の度数分布は第3図に示す通りである。



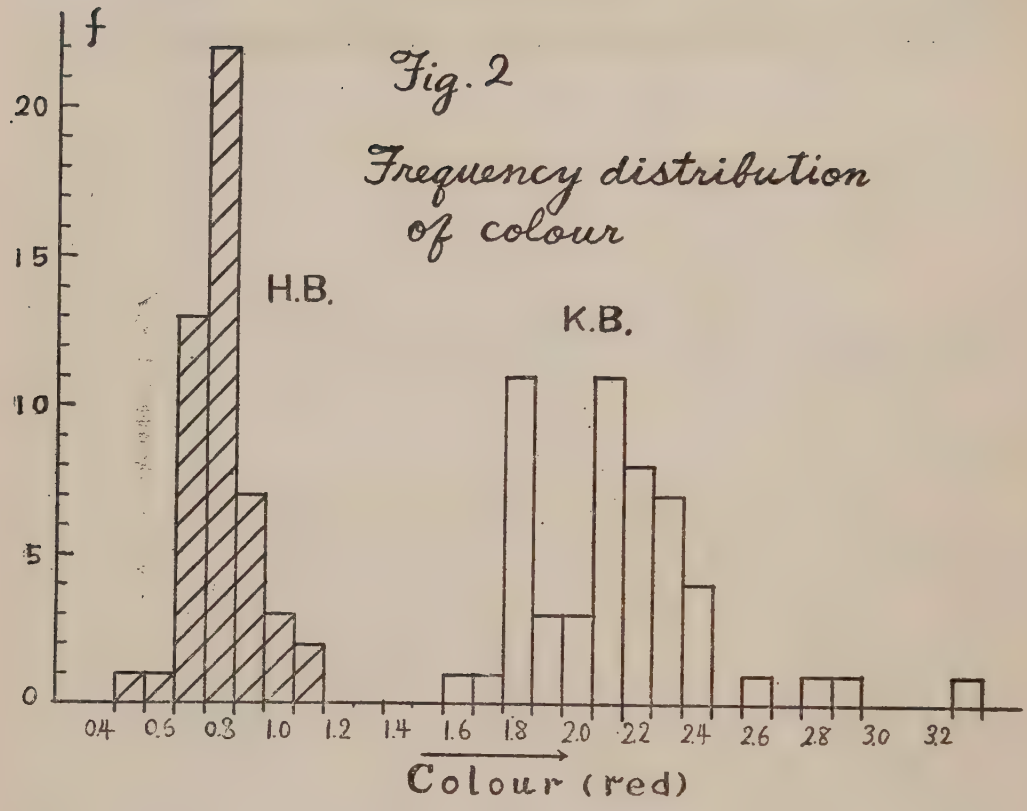


Fig. 2 Frequency distribution of colour

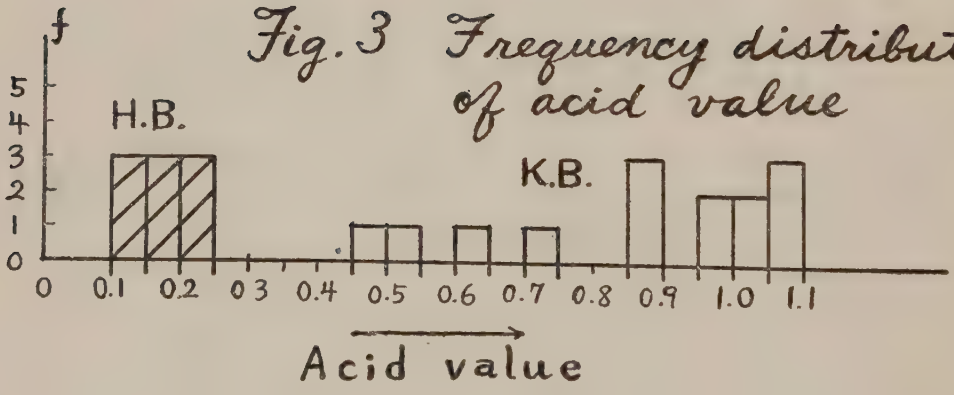


Fig. 3 Frequency distribution of acid value

考察及び要約

1. この実験データから赤色度と酸価の平均値と標準偏差をそれぞれ機械別に求めて見ると次のようになる。

Table 2

	Machine	Size of sample	Mean	Standard deviation
Colour (red)	H. B.	50	0.81	0.098
	K. B.	30	2.13	0.300
Acid value	H. B.	9	0.17	0.033
	K. B.	14	0.87	0.027

すなわち K.B. で製造された鯨油は赤色度、酸価共に H.B. 製品より悪く、兩者は全く別な母集団に属するものであることがわかつた。

2. K.B. 油も H.B. 油も酸価は共に前報で設定した検査基準をこえることはなかつたが、赤色度では K.B. 油が検査上限をこえることが4回あつた。又H. B. 油でも検査下限を超えることが2回あつた。

何れにしても第11, 12報で我々の得た赤色度や酸価の測定値は、K.B. 油と H.B. 油の混合したものについて得られたものであることが明らかになつた。

K.B. 油の品質が H.B. 油に比して劣つている原因としては（1）採油原料の相異、（2）採油時間の長短、（3）採油温度の相異、（4）海水使用の有無等が考えられる。その原因を確め製造工程において改善を加えることができたなら、南氷洋鯨油の品質は一層向上するであろう。

3. 次に赤色度の時系列変化を見る爲先づ K.B. 油についてその平均値を区画線として「連」による検定を行うと「連」の長さが7以上の場合が53回の測定中3回も起つている。又「連」の数について検定しても「連」の数が少なすぎることは確率0.005で有意になる。又 H.B. 油の赤色度についても「連」による検定を行うと「連」の長さが長くつゞき、数も少ないことが判る。即ち K.B. 油、H.B. 油を問わず赤色度が一度高くなつたり低くなつたりすると、それが連続する傾向にあると結論できる。しかも K.B. の良質油は昼間特に午後周期的に連続して生産されるように見受けられる。

このような傾向が鯨油製造の際の着色の原因と密切な関係にあることは疑う余地がないから、その現象を注意深く探究することは今後の重要な問題であると考える。

文　　献

西堀：技術向上の定石

鯨油の品質の研究（才15報）

—— Kvaerner boiler 製鯨油の品質について ——

大倉俊一、田口吉彦

STUDIES ON THE QUALITY OF WHALE (XV)

On the quality of whale oil produced by Kvaerner boiler

By Shunichi Okura and Yoshihiko Taguchi

Synopsis

1951/52 season, all lot (settlng tank) inspection on the colour of Kvaerner boiler oil was performed in the factory ship (Tonanmaru) laboratory. The obtaind results were counted and tabulated, thereafter some consideration on the frequency distribution of colour (red) and acid value, time series of colour and correlation between colour and acid value was made.

As the result, advice on the quality inspection and quality improvement was provided.

前　　書

現在の技術段階において南氷洋鯨油は全数検査を行うことによつて、赤色度や酸価が一定の限界をこえない様に管理すべきであり、又検査の結果を逐次管理図に記入して行くことが品質改善の手懸りをつかむ一つの定石であることは既に述べた通りである。

然しながら我々は前報において、H.B 油は K.B 油に比して著しく品位が良く品質もやゝ一定して居る事から、その製造工程も一應安定化されていると見なした。從つて南氷洋鯨油の品質改善の目標は、差当つてK.B油におかれるべきであると考え、1951年～52年度は K.B 油の赤色度について全数検査を行つた。（酸価の検査はその一部について行つた。）その結果をこゝに報告する。

実 験 の 方 法

試料のとり方

1951～52年度に於て H.B 油と K.B 油は夫々別の Heating tank に集められた後、デラバル遠心分離機で別々に精製され更に各々を K.B 用の Settling tank, H.B 用の Settling tank に收容した。試料は各 Settling tank が一杯になる度毎に、之から一試料を採取した。

測 定 の 方 法

既に述べた通りである。検査は主として赤色度について行つたが、時に酸価についても行つた。

実験結果の整理

赤色度の度数分布

実驗結果の中、赤色度の度数分布を約10日毎に区切つて示したのが第1表及び第1～6図で、全漁期の度数分布は第7図に、又その累積度数分布は第2表に示した。

酸価の度数分布

酸価は測定回数が少なかつたから全漁期の度数分布として第3表及び第8図に示す。

赤色度の時系列

全漁期にわたる全ロットの赤色度の測定値を試料採取の順序に從つてグラフに書きこんで見ると、第9図の様になる。

赤色度と酸価の相関々係

從來赤色度と酸価の間には明確な相関々係が認められなかつた。今回 K.B 油だけの場合について相関図を描いて見たが（第11図）やはり明確な相関々係は認められなかつた。

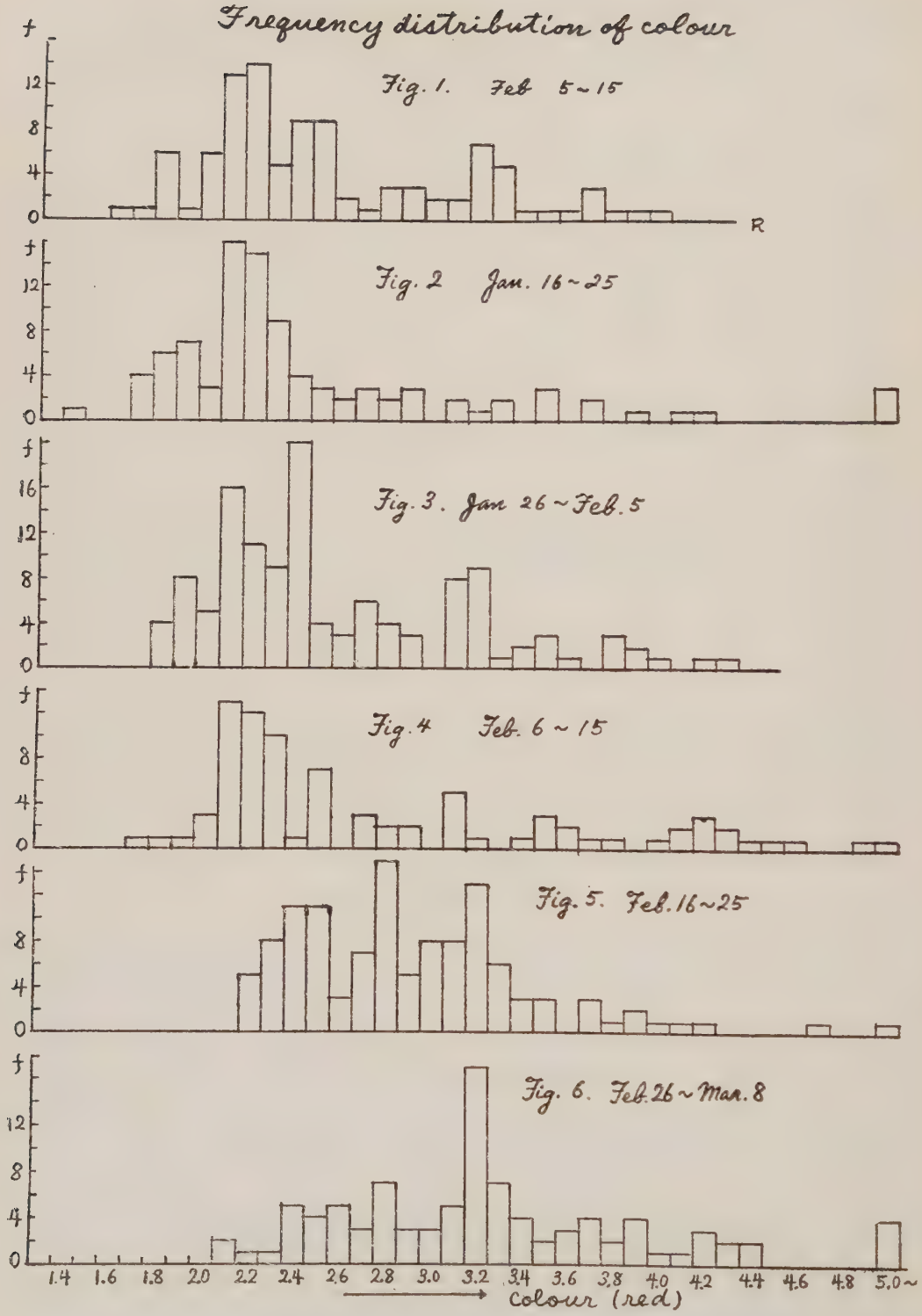
赤色度と酸価の時系列

1月8日から14日にわたつては赤色度を測定すると同時に、出來るだけ酸価も測定した。赤色度だけを測定した場合を除いて時系列グラフを描くと第10図の様になつた。

Table 1

Frequency distribution of colour (red)

Class	Frequeucy						
	Terminal frequency of the distribution						
	Jan. 5–15	Jan. 16–25	Jan.26–Feb.5	Feb. 6–15	Feb. 16–25	Feb.26–Mar.8	Total
1.4	0	1	0	0	0	0	1
1.5	0	0	0	0	0	0	0
1.6	1	0	0	0	0	0	1
1.7	1	4	0	1	0	0	6
1.8	6	6	4	1	0	0	17
1.9	1	7	8	1	0	0	17
2.0	6	3	5	3	0	0	17
2.1	13	16	16	13	0	2	60
2.2	14	15	11	12	5	1	58
2.3	5	9	9	10	8	1	42
2.4	9	4	20	1	11	5	50
2.5	9	3	4	7	11	4	33
2.6	2	2	3	0	3	5	15
2.7	1	3	6	3	7	3	23
2.8	3	2	4	2	15	7	33
2.9	3	3	3	2	5	3	19
3.0	2	0	0	0	8	3	13
3.1	2	2	8	5	8	5	30
3.2	7	1	9	1	13	17	48
3.3	5	2	1	0	6	7	21
3.4	1	0	2	1	3	4	11
3.5	1	3	3	3	3	2	15
3.6	1	0	1	2	0	3	7
3.7	3	2	0	1	3	4	13
3.8	1	0	3	1	1	2	8
3.9	1	1	2	0	2	4	10
4.0	1	0	1	1	1	1	5
4.1	0	1	0	2	0	1	4
4.2	0	1	1	3	1	3	9
4.3	0	0	1	2	0	2	5
4.4	0	0	0	1	0	2	3
4.5	0	0	0	1	0	0	1
4.6	0	0	0	1	0	0	1
4.7	0	0	1	2	1	0	4
4.8	0	0	1	0	0	0	1
4.9	0	0	0	1	0	0	1
5.0	0	0	0	1	0	1	2
5.1	0	0	0	0	1	1	2
5.2	0	1	0	0	0	1	2
5.3	0	0	0	0	0	0	0
5.4	0	1	0	0	0	0	1
6.1	0	0	0	0	0	1	1
6.4	0	1	0	0	0	0	1
n	99	94	127	85	116	95	616
$\bar{x}$	2.54	2.48	2.61	2.84	2.92	3.27	2.77
s	0.565	0.800	0.633	0.873	0.503	0.700	0.721
mode	2.2	2.1	2.1	2.1	2.8	3.2	2.1


Frequency distribution of colour
f
12
8
4
0
R
Fig. 1. Feb 5~15
Fig. 2 Jan. 16~25
16
Fig. 3. Jan 26~Feb. 5
Fig. 4 Feb. 6~15
Fig. 5. Feb. 16~25
Fig. 6. Feb. 26~Mar. 8
1.4 1.6 1.8 2.0 2.2 2.4 2.6 2.8 3.0 3.2 3.4 3.6 3.8 4.0 4.2 4.4 4.6 4.8 5.0~
Colour (red)

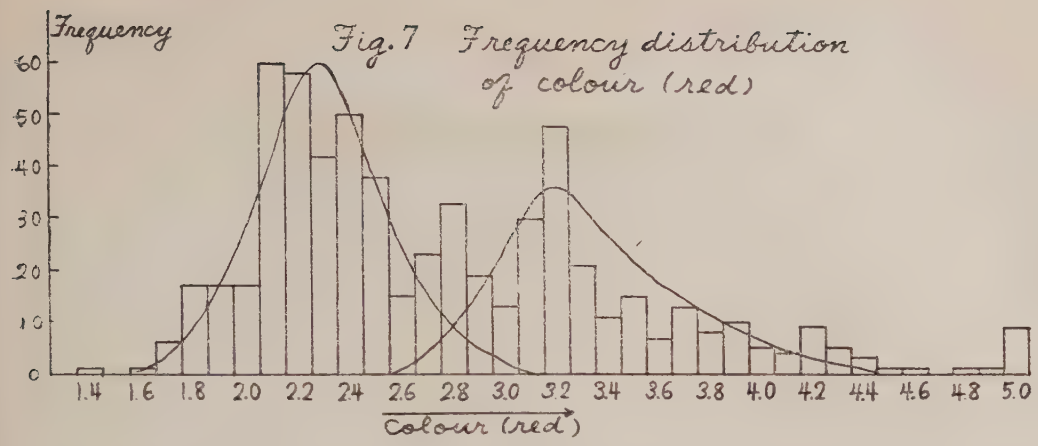


Fig. 7 Frequency distribution of colour (red)

Table 2
Percentage of the cumulative frequency distribution of colour (red)

Class	Percentage of the terminal cumulative frequency distribution						
	Jan. 5–15	Jan. 16–25	Jan. 26–Feb. 5	Feb. 6–15	Feb. 16–25	Feb. 26–Mar. 8	Total
	%	%	%	%	%	%	%
1.4–2.0	15.2	22.3	13.4	7.1	0	0	9.6
2.1–2.5	65.7	72.3	60.6	57.6	30.2	13.7	49.9
2.6–3.0	76.8	82.9	73.2	75.9	62.9	35.8	66.6
3.1–3.5	92.9	91.5	91.3	77.6	91.4	72.6	86.9
3.6–4.0	100.0	94.7	96.8	83.5	97.4	87.3	93.9
4.0–4.5	—	96.8	98.4	94.1	98.3	95.7	97.5
4.6–5.0	—	96.8	100.0	100.0	99.1	96.8	99.0
5.1–6.4	—	100.0	—	—	100.0	100.0	100.0

Table 3
Frequency distribution of acid value

Class	Freq.	Class	Freq.	Class	Freq.	Class	Freq.
0.6	1	1.9	7	3.2	2	4.5	1
0.7	7	2.0	7	3.3	3	4.6	0
0.8	11	2.1	2	3.4	1	4.7	0
0.9	13	2.2	2	3.5	0	4.8	0
1.0	12	2.3	3	3.6	1	4.9	1
1.1	2	2.4	2	3.7	1	5.0	0
1.2	13	2.5	2	3.8	2	5.1~5.5	4
1.3	12	2.6	2	3.9	0	5.6~6.0	4
1.4	16	2.7	5	4.0	2	6.1~6.5	2
1.5	10	2.8	5	4.1	2	6.6~7.0	1
1.6	3	3.9	4	4.2	0	7.1~	5
1.7	2	3.0	2	4.3	2		
1.8	3	3.1	3	4.4	2		

Table 4
Percentage of cumulative frequency distribution of acid value

Class	0.6 ~1.0	1.1 ~1.5	1.6 ~2.0	2.1 ~2.5	2.6 ~3.0	3.1 ~3.5	3.6 ~4.0	4.1 ~4.5	4.6 ~5.0	5.1 ~6.0	6.1 ~7.0	7.1 ~	Total
n	44	53	22	11	18	9	6	7	1	8	3	5	187
% of cum. freq.	23.5	51.9	63.6	69.5	79.1	84.0	87.2	90.9	91.4	95.7	97.3	100.0	—

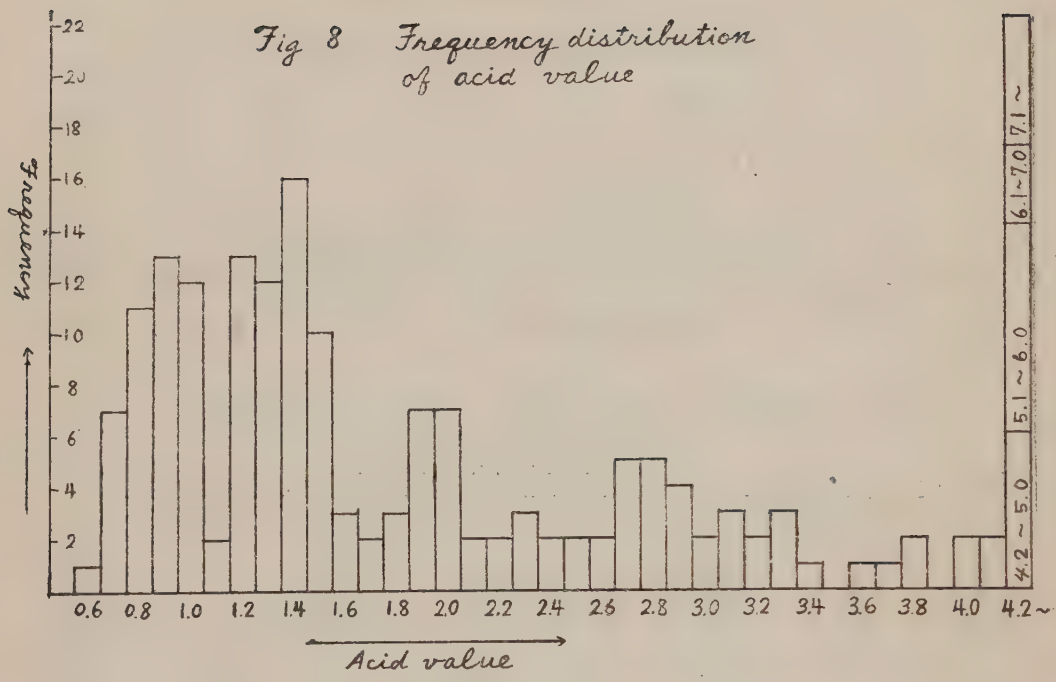


Fig 8 Frequency distribution of acid value
Frequency
22
20
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0.6 0.8 1.0 1.2 1.4 1.6 1.8 2.0 2.2 2.4 2.6 2.8 3.0 3.2 3.4 3.6 3.8 4.0 4.2~
Acid value
4.2~5.0
5.1~6.0
6.1~7.0
7.1~

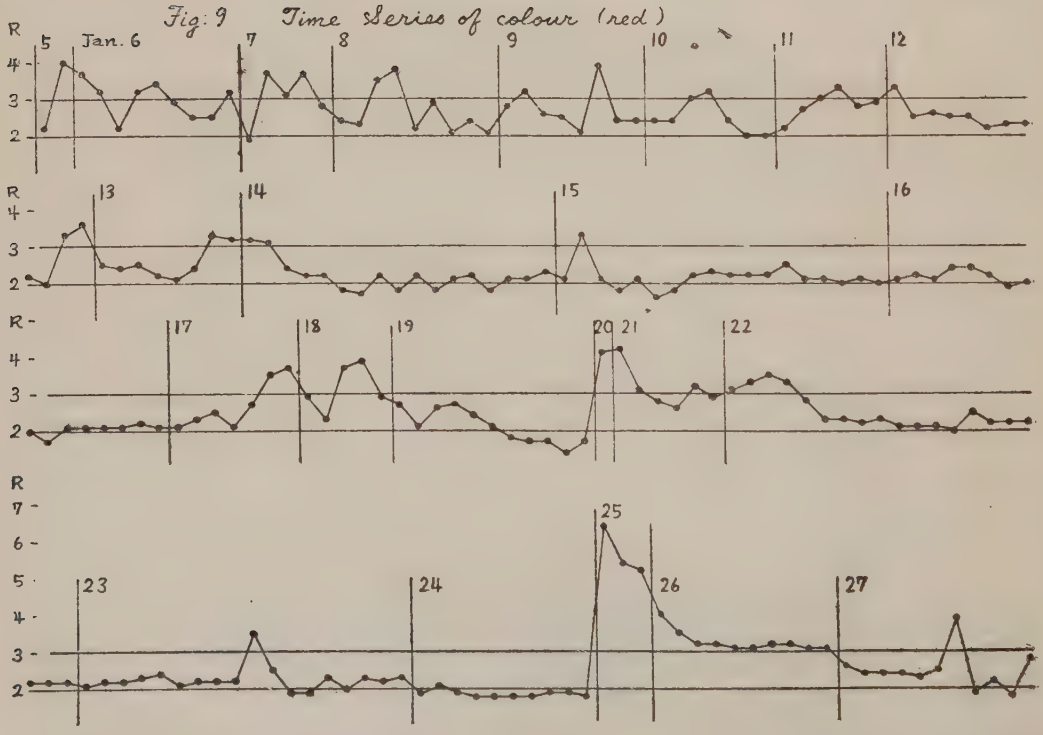
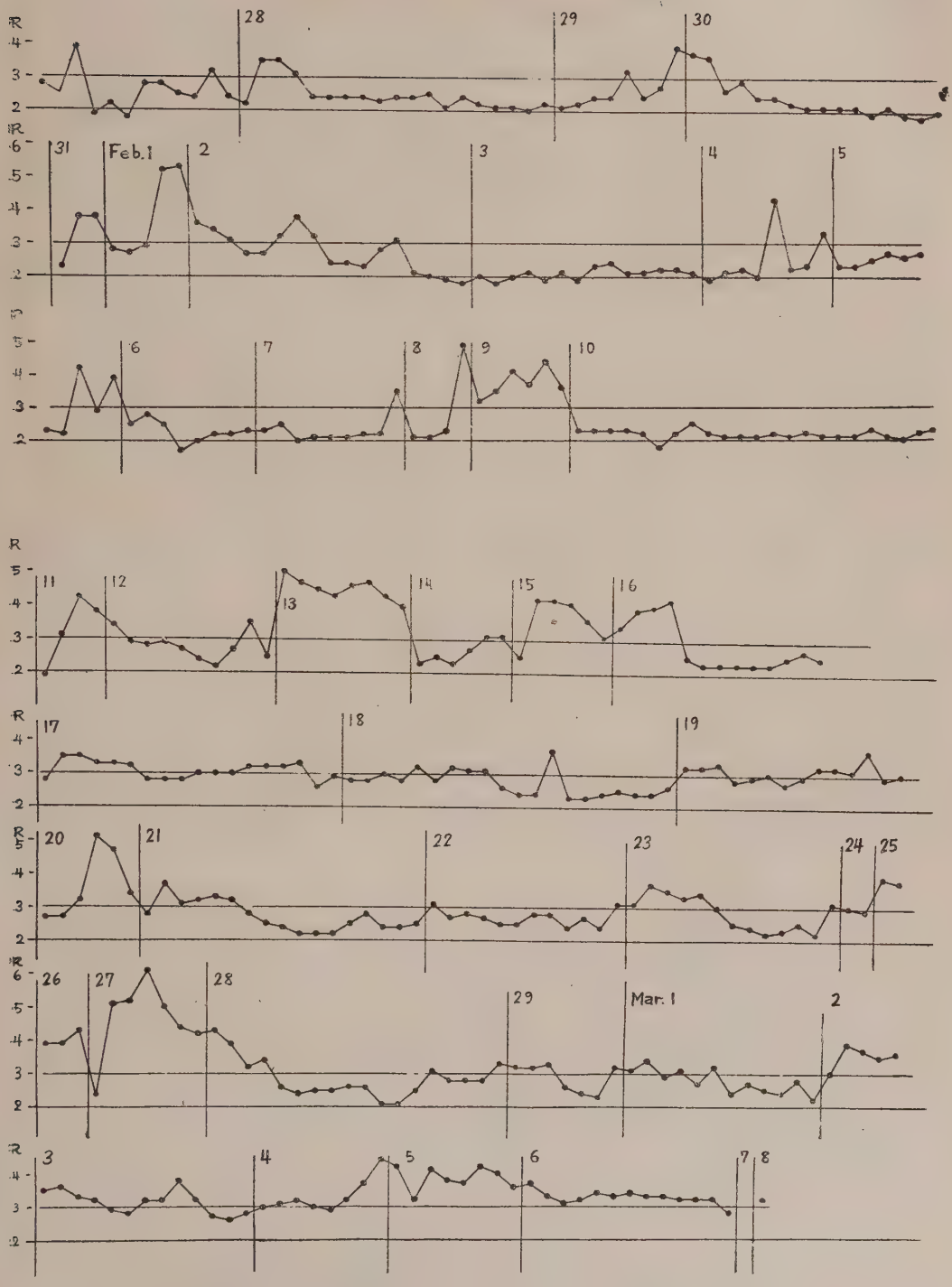


Fig. 9 Time Series of colour (red)
R
Jan. 6
5
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20 21
22
23
24
25
26
27

Fig. 9. (continued)



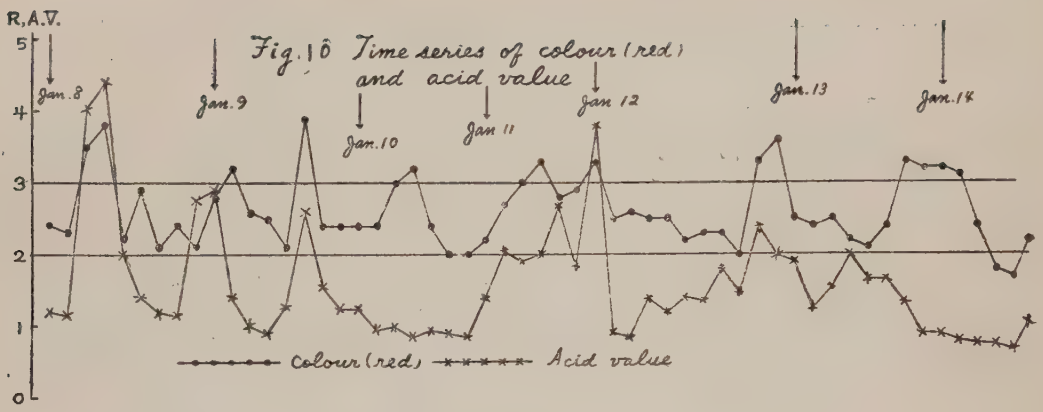


Fig. 10 Time series of colour (red) and acid value

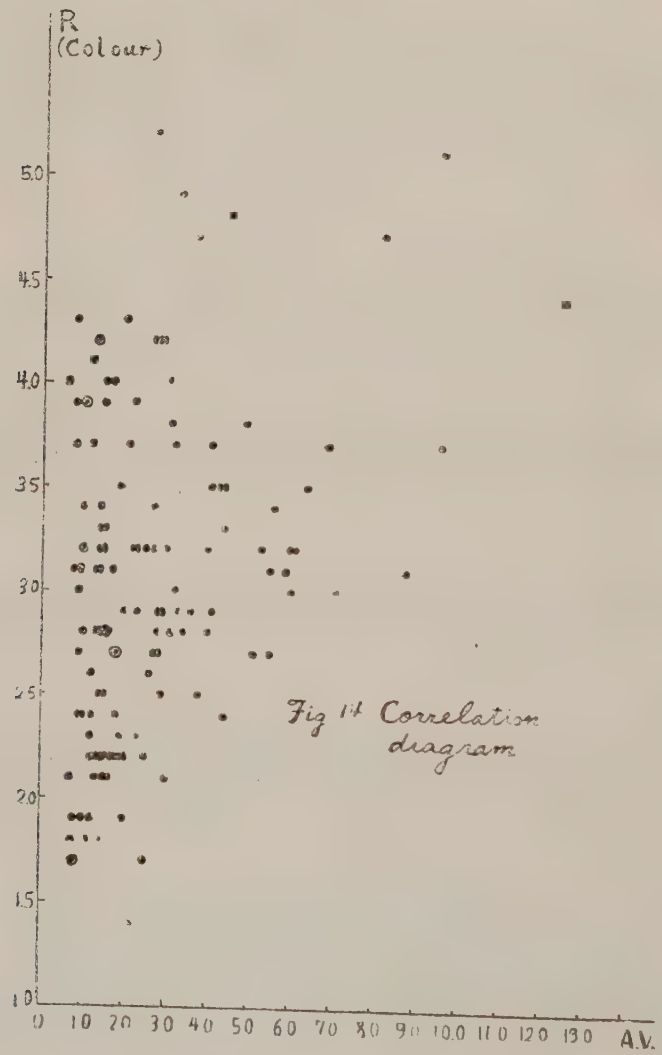


Fig 11 Correlation diagram

考　　察

漁期と赤色度との関係

赤色度は2月中旬まではさほど変化がない様である。しかし漁期が進むに従つて、高くなる傾向が見受けられた（第1表）。これは従來においても経驗されたことであるから、その原因については更によく調査して見たいと考える。標準偏差についてはその様な著しい傾向は認められなかつた。

赤色度の度数分布

第7図をみると、度数分布は多峰性で二つの山があそ。飛躍的に考えると正規型（中央値は2.1～2.4）と非対稱型分布とから合成されている様に思われる。そして正規分布をする場合は製造工程が正常狀態にある場合で赤色度はさほど悪くないが、非対稱分布をなす場合は採油原料や製造工程に何か異常が起つたと認めて良さそうであそ。そして2月中旬までは正規分布にあてはまる製品が多く得られ、それ以降は非対稱型分布に属する製品が多く得られている（第1～6図）。

赤色度の試驗的管理限界の設定と検査基準

我々は現在の段階では差当つて品質の均一性の保證というよりは、むしろ品質の改善に重点を置かねばならないから、試驗的に設定した管理限界による故障の原因の発見を主な目的とするわけである。從つて工場で品質の管理を行う場合、正規型についての管理限界を決めれば此点好都合であろう。正規型と非対稱型とは第7図に見る通り重なりあつている。そこで直観的に正規型の中央値を2.3のあたりとし、分布の巾を1.6～3.0と見て、赤色度3.5以下のデータについて一應平均値と標準偏差を計算して見た。すると平均値は2.35標準偏差は0.32となる。從つて本年度のK.B油の試驗的管理限界は、$\bar{x}\pm 2s$として、上限3.0下限1.7と決めて管理や研究を行いたいと考える。

又実際の検査基準はそれから期待される平均の品質（赤色度）と、予想される格外品と規格品の数量の比で決定されなければならない。

今赤色度の許容限界を3.5までとすれば、第2表から見てK.B油全生産量の約13%が2号油に落されるわけであるが、此の場合の母平均の信頼限界（$1-\alpha=0.95$）は2.56 ± 0.04で、之にH.B油（赤色度0.9として）を70%混入すれば、赤色度は1.8～1.9となるであろう。（H.B油40%混入なら2.1）

又赤色度の許容限界を3.0までとすればK.B油全生産量の約33%は2号油となり、その母平均の信頼限界（$1-\alpha=0.95$）は2.35 ± 0.04である。之にH.B油を70%混入すれば赤色度は概ね1.7～1.8となる。（H.B油40%混入なら1.9～2.0）。して見るとH.B油を混入することを前提とすれば、K.B油の検査基準は3.0でも3.5でも大差ない様である。然し一方において1号油の收量には大分差があるから、現場技術担当者はH.B油を混入するかせぬか（混合の割合はさほど問題にならない）を決定した後、適宜検査基準を撰擇されたら良いと考える。

酸価の度数分布と管理限界

酸価の度数分布（第7図）を見るとやはり多峰性であつて、之についても正規型と非対稱型とからなると考えて見たい。正規型は製造工程が正常な場合で、非対稱型は原料や工程に異常が起つた場合であろう。

第3表から計算した酸価の平均値は1.83で標準偏差は0.99である。但し正規型の平均値を1.2，分布の兩端を0.6，1.8と仮定して1.8以下のデータについて計算を行うと、その平均値は1.17，標準偏差は0.295となる。從つて之から割出した正規型に対する管理上限は標準偏差の2倍をとつて1.8，管理下限は0.6となる。即ち測定値が之からはみだした場合は一應何か故障の原因があるのではないかと調べて見ていただきたい。

管理上限をそのまゝ検査基準として用いると、規格品は約60%しかとれない。從つて検査規準は対外規格とかH.B油（酸価0.4位）の混合割合とか、格外品の許容生産量等とにらみ合せて、現場に於て適宜計算して決定して良いと考える。

時系列に対する考察

時系列について得られたデータの点列を見て先づ判ることは（第9図）

1. 1日の検査個数の少い日は赤色度が全般的に高い。
2. 1日の検査個数の多い日は赤色度が低く品質も均一性が保持されている様である。
3. 一旦品質が悪化した翌日は必らず前日の影響を受けている。

こと等であるが、之について更に統計的に上記の傾向とか週期性とかの有無を検討する爲に、試驗的に設定した管理上限3.0を区画線として時系列グラフを分割し「連」の長さが7以上になる場合を調べた所次の様になつた。

a) 区画線を上廻る場合

「連」の長さと出現の月日を第5表に示す。

Table 5
Length of the "RUN" and data of apparition
(undesirable quality oil)

Length of the "RUN"	No.	Date of apparition
7	2	Feb. 8~9, Feb. 27~28
8	2	Feb. 13, Mar. 2~3
9	1	Feb. 15~16
10	1	Jan. 27
23	1	Mar. 4~5~6

b) 区画線を下廻る場合

「連」の長さと出現の月日を第6表に示す。

Table 6
Length of the "RUN" and data of apparition
(good quality oil)

Length of the "RUN"	No.	Date of appartion
7	3	Jan. 27~28, Feb. 12, Feb. 18
8	2	Jan. 12, Feb. 5,
9	1	Feb. 28
10	2	Feb. 16~17, Feb. 22
11	1	Feb. 21
12	1	Jan. 19
15	1	Jan. 30~31
16	2	Jan. 14~15, Feb. 6~7
18	1	Jan. 23~24
19	1	Jan. 28~29
22	1	Feb. 2~4
24	2	Jan. 22~23
36	1	Jan. 15~16~17

上記の品質の変化を示す事例は何れも偶然に表われたものではなく、たしかに何かその理由があると判定して良い。又この様な場合は必ず「連」の數が少いという点から見ても、一旦良質或は悪質の製品ができ出すとそれが連続する傾向があると結論出來る。然しながら更に考えて見ると、区画線を下廻る場合こそ原料の供給が順調で工場の管理も好調な正常の管理状態であつて、上廻る場合はむしろ何か事故の原因があると判定すべきである。從つて我々が、先に赤色度の度數分布について正規型と非対稱型を仮定した事も、又品質改善の爲の管理上限を3.0としたことも結論的に正しかつたという確信を抱いても差支えなさそうである。故障の発見や技術改善のための努力は区画線を上廻つた場合について特になさるべきで、平常は当然区画線を下回る様管理する事が肝要である。

赤色度と酸価の時系列

赤色度と酸価の間に明確な相関が認められない事は既に述べた通りであるが、各ロットについて兩者を測定した結果の時系列（第10図）について見ると、赤色度の山と酸価の山との間には時に幾分のズレがあるが、此の場合かなり良い一致が見られる。

酸価が悪化した時は幾分の時間的ズレをもつて赤色度も悪化する様に見受けられる。

要　　約

1. K.B油の赤色度は2月下旬から全般的に高くなつた。此のような傾向は過去においても見受けられたことである。
2. 赤色度と酸価の度数分布は何れも正規型と非対稱型とに分けられると仮定した。即ち正規型は製造工程が正常な場合で、非対稱型は製造工程に異変が起つた場合であると考えた。
3. 赤色度の試験的管理限界を2.35±0.64とした。然し、赤色度の検査基準は、H.B油を混合するかせぬかによつて現場技術担当者が3.0或は3.5と適宜決定して良い。要するに今の所、管理限界と検査基準を一致させることが出来ない状態にあるわけである。
4. 酸価の試験的管理限界を設定し、上限を1.8, 下限0.6とした。この限界は第13報で設定した限界（上限1.7, 下限0.2）より幾分上廻つている様である。
5. 時系列に対する考察によつて、赤色度は当日の検査数量即ち生産量の多少に著しく影響されることが判つた。又一旦高くなつたり低くなつたりした後はその傾向が持続する傾向にある事も明らかになつた。

   生産量が少い事はK.Bの運転回数が少い（Boilerが空いている）と云うことに外ならない。此様な場合に赤色度が高くなる原因については種々理由づけられるであろうが、理論に走らず現場における経験と実験とから更に適確な結論を得たいと考えている。
6. 短期間ではあつたが、赤色度と酸価の時系列を同時に測定した。その結果赤色度の山と酸価の山との間に多少のズレはあるが、かなり良く一致する事が判つた。但し赤色度と酸価の間に明確な相関々係はない様である。

鯨油の品質の研究（第16報）

—— Hartmann boiler 製鯨油の品質 ——

大倉俊一、田口吉彦

STUDIES ON THE QUALITY OF WHALE OIL (XVI)

On the quality of whale oil produced by Hartmann boiler

By Shunichi Okura and Yoshihiko Taguchi

Synopsis

In season 1951/52, many lot (settling tank) of whale oil produced by Hartmann boiler were measured colour (red) and acid value.

As the result of counting, means, standard deviations and confidence limit of population mean were calculated. Then it was recognized that means and standard deviations are higher than those of 1950/51 season, but the cause is still unknown.

前　　書

Hartmann boiler で製造された鯨油の品質については第14報で報告したが、短期間の実験であつたから、そのデータをそのまゝ Hartmann boiler 製の鯨油（以下 H. B 油とする）の品質として受けとつて良いかうどかは問題であつた。

1952/53年度漁期前半においてはその後引続いて各 H. B 用の Settling tank 毎に試料をとり、色相と酸価を測定した。その結果について報告する。

実　　験

實驗の方法

従來のとおりである。

實驗の結果

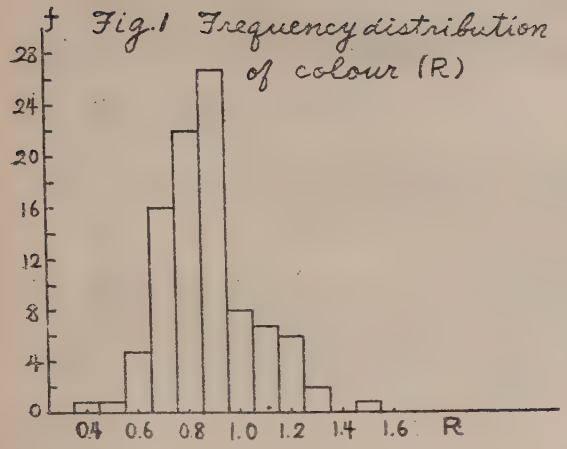
赤色度の度数分布は第1表及び第1図に、酸価の度数分布は第2表及び第2図に示す通りであつた。

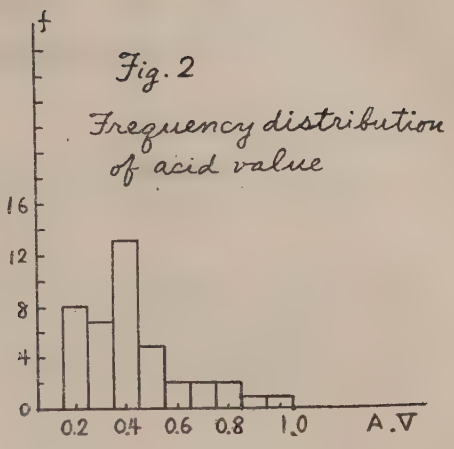
Table 1
Frequency distribution of colour (red)

Class	Frequency
0.4	1
0.5	1
0.6	5
0.7	16
0.8	22
0.9	27
1.0	8
1.1	7
1.2	6
1.3	2
1.4	0
1.5	1
Total	95

Table 2
Frequency distribution of acid value

Class	Frequency
0.15～0.24	8
0.25～0.34	7
0.35～0.44	13
0.45～0.54	5
0.55～0.64	2
0.65～0.74	2
0.75～0.84	2
0.85～0.94	1
0.95～1.04	1
Total	41





考察及び要約

1. H.B 油の赤色度の平均値は0.88, 標準偏差は 0.194 であつた。又母平均の信頼限界は信頼度を0.95にとつて計算すると0.88±0.04であつた。
2. 酸価の平均値は0.43, 標準偏差は0.197, 母平均の信頼限界は信頼度0.95とした場合0.43±0.06であつた。
3. 何れにせよ赤色度、酸価共に H.B 油は K.B 油に比し分布の巾が狭く、品質の均一性も保たれた良質油である事は明らかである。
4. しかしながら1950/51年度に比べて、酸価、赤色度共に平均値が高く、特に標準偏差が大きくなつている。之は單に試料数が多くなつた結果なのか、或は引揚直後の母船図南丸を初めて使つたためなのか、今後この点を明らかにする必要があると考える。

鯨油の品質の研究（第17報）

—— 南氷洋産抹香鯨油の色相と酸價について ——

大倉俊一、田口吉彦

STUDIES ON THE QUALITY OF WHALE OIL (XVII)

Distribution of colour (red) and acid value of Antarctic sperm whale oil.

By Shunichi Okura and Yoshihiko Taguchi

Synopsis

Some statistical consideration was performed on the colour (red) and acid value of Antarctic sperm whale head and body oil. It is notable that colour (red) and acid value of sperm whale oil are lower than those of baleen whale oil. The cause is considered to depend on the difference of chemical constitution between sperm whale oil (mainly wax) and baleen whale oil (glyceride).

前　　書

1950/51年度及び1951/52年度は、当社は引きつゞいて、抹香漁を行つた。1950年/51度においては毎日1回、1951/52年度においては毎日2～3回、その時々の試料を採取して、色相、酸価の測定を行い当日の品質の判定に資した。以下それらを集計して得られた結果について報告する。

実　　驗

試　　料　抹香鯨油の製造は、初めから腦油と体油とに分けて行われる。我々はデラバル遠心分離機から出て來る腦油、体油の精製油をとり測定試料とした。

測定の方法　從來と同じである。

実驗結果　腦油、体油の赤色度は各漁業年度別に度數分布として第1表及び第1,2,3,4図に示した。又腦油、体油の酸価は度數分布として第2表及び第5,6,7,8図に示した。

Table 1

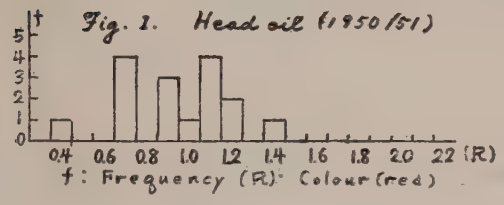
Frequency distribution of colour (red)

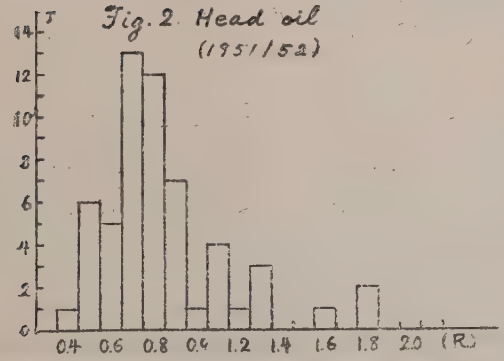
Class \ Season	Frenqtency					
	Head oil			Body oil		
	1950 / 51	1951 / 52	Total	1950 / 51	1951 / 52	Total
0.4	1	1	2	0	0	0
0.5	0	6	6	0	0	0
0.6	0	5	5	1	1	2
0.7	4	13	17	0	1	1
0.8	0	12	12	0	9	9
0.9	3	7	10	0	6	6
1.0	1	1	2	2	21	23
1.1	4	4	8	4	10	14
1.2	2	1	3	4	5	9
1.3	0	3	3	3	2	5
1.4	1	0	1	0	2	2
1.5	0	0	0	0	4	4
1.6	0	1	1	1	0	1
1.7	0	0	0	0	2	2
1.8	0	2	2	0	0	0
1.9	0	0	0	0	1	1
2.0	0	0	0	0	1	1
2.1	1	0	1	0	2	2
2.2	0	0	0	0	0	0
2.3	0	0	0	1	0	1
Total	17	56	73	16	67	83

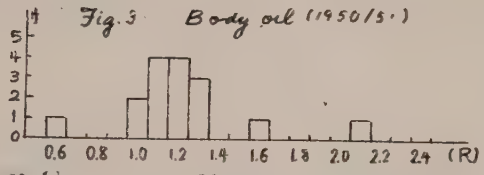
Table 2

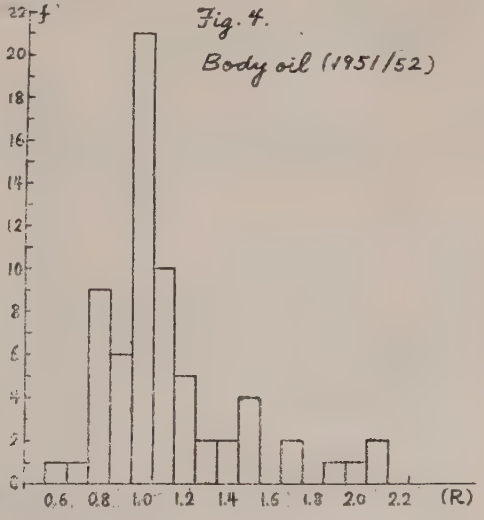
Frequency distribution of acid value

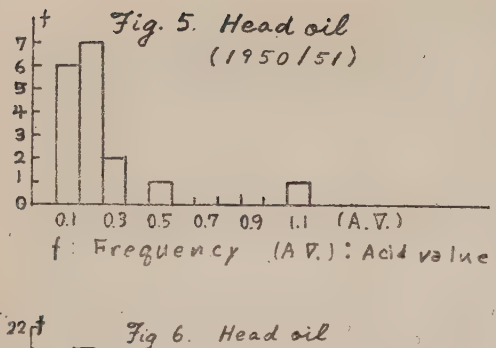
Class \ Season	Frequency					
	Head oil			Body oil		
	1950 / 51	1951 / 52	Total	1950 / 51	1951 / 52	Total
0.1	6	5	11	0	0	2
0.2	7	21	28	2	16	18
0.3	2	18	20	7	33	40
0.4	0	6	6	6	10	16
0.5	1	2	3	1	3	4
0.6	0	1	1	0	0	0
0.7	0	0	0	0	1	1
0.8	0	0	0	0	0	0
0.9	0	2	2	0	1	1
1.0	0	0	0	0	0	0
1.1	1	0	1	0	0	0
1.2	0	0	0	0	0	0
1.3	0	0	0	0	0	0
1.4	0	0	0	0	0	0
1.5	0	1	1	0	0	0
1.6	0	0	0	0	1	1
Total	17	56	73	16	67	83

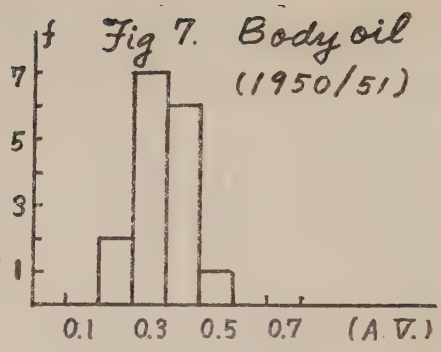


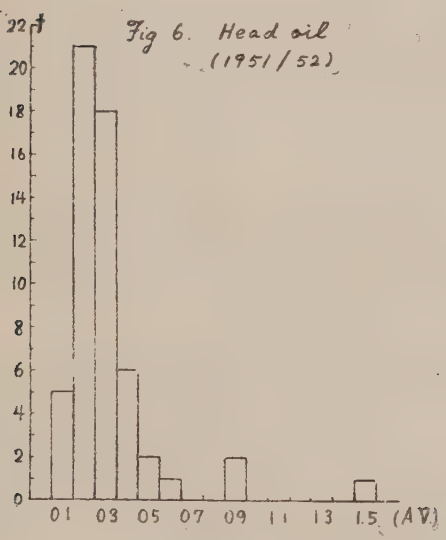


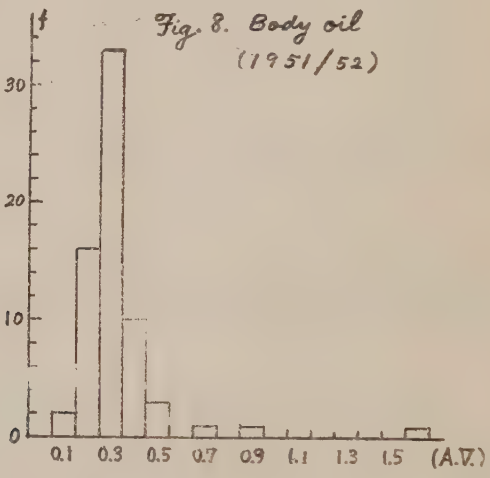












考　　察

I. 色相（赤色度）

脳油と体油の赤色度の測定値について各漁業年度毎に、最高、最低、平均、標準偏差、不偏分散等を計算して、整理したものが第3表である。

Table 3
Measures of colour (red)

Measures \ Season	Head oil		Body oil	
	1950 / 51	1951 / 52	1950 / 51	1951 / 52
Size of sample (n)	17	56	16	67
Max.	2.1	1.8	2.3	2.1
Min.	0.4	0.4	0.6	0.6
Mean ($\bar{x}$)	1.01	0.77	1.23	1.14
Standard deviation (s)	0.3628	0.4411	0.3319	0.2010
Mean square (U^2)	0.1399	0.2072	0.1247	0.0410

この表について考察してみると、

（1） 1951/52年度の体油の赤色度の分散は、他のすべての組の分散との間に有意差が認められる。この年度の体油の赤色度のバラツキ方は比較的範囲が狭く、平均した赤色度のものが製造されたものと考えられる。

（2） 1950/51年は脳油と体油の赤色度の平均に有意差（$\alpha<0.01$）が認められる。脳油の赤色度の平均は体油のそれに比べて低かつたわけである。

（3） 1950/51年度の脳油の赤色度と1951/52年度の脳油の赤色度との間には有意差（$\alpha<0.01$）が認められる。1951/52年度の赤色度の平均は前年度より低かつたと言うことができる。

（4） 南氷洋産抹香鯨油の赤色度は同様に母船の Kvaerner boiler で生産される長須鯨体油の赤色度に比べると確然と低く、Hartmann boiler で生産される長須鯨皮油の赤色度に匹敵することが判つた。
（第12～16報參照）

Ⅱ. 酸　価

脳油と体油の酸価の測定値について各漁業年度毎に、最高、最低、平均、標準偏差、不偏分散等を計算して整理した結果は第4表に示す通りである。

Table 4
Measures of acid value

Measures \ Season	Head oil		Body oil	
	1950 / 51	1951 / 52	1950 / 51	1951 / 52
Size of sample (n)	17	59	16	67
Max.	1.1	1.5	0.5	1.6
Min.	0.1	0.1	0.2	0.1
Mean ($\bar{x}$)	0.25	0.31	0.33	0.33
Standard deviation (s)	0.2354	0.2234	0.0781	0.1975
Mean square (U_2)	0.0589	0.0508	0.0065	0.0395

この表について考察を行つてみると、

（1） 漁業年度や製品別（脳油、体油）の差は認められない。

（2） 何れにしても南氷洋産抹香鯨油の酸価は、南氷洋産長須鯨体油に比して遙かに低く、更に Hartmann boiler で製造される長須鯨皮油に匹敵する。又そのバラツキも比較的狭い範囲に限られている。
（第12～16報參照）

結　　び

南氷洋産抹香鯨脳油、体油の色相、酸価を測定した結果について統計的な考察を行つた。そして此等の赤色度、酸価共に低いことが認められた。即ち抹香鯨油の赤色度、酸価が同じ Kvaerner boiler で製造される長須鯨体油のそれ等より遙かに低く、Hartmann boiler で製造される長須鯨皮油の赤色度、酸価に匹敵すると言うことは注目すべき現象である。その原因については良く確める必要があるが、特に抹香鯨油と長須鯨油ではその化学組成が Wax と Glyceride で著しく異つていることを考慮に入れる必要があると考える。

【後　　記】

以上第12～17報においては、從來南氷洋捕鯨漁場において得られた種々の多数のデータを集計した結果に対して、統計的理論を適用して見たのであるが、試料の抽出法が確率性の要請を十分に充しているとは言えない。又捕鯨業の性質から見て、何時もコンスタントな原料の供給や製油工程の維持は不可能である爲、無作爲化は今後共種々の点で困難であろうと考えられる。何れにしても原始的な製油工業の製品について、理想的とは言えない抽出方法で得たデータに対して統計的方法を應用した事自身はかなりの冒険であることは明らかであるが、折角進歩した方法があるのに之を利用しない法はないと考えたわけである。

又、赤色度に関しては全数検査も実施して（第15報）どうやら鯨油の色相や酸価が変動する要因について、実際に製造する立場から、今の所妥当と思われる二三の知見を得たと考えるので、こゝにあえて報告することゝした。

正　誤　表 (Errata)

頁(Page)	行 (Line)	誤　(For)	正　(Read)
2	38	8～10 時間	3～ 4 時間
3	14	分析資料及結果	分析した結果
10	4	Fjii	Fujii
〃	36 (Table 1)	ND^{40}	n_D^{40}
17	11	28 37 , 67	28637,67
〃	14	W.	W,
〃	15	第 10 表	第 11 表
18	26 (Table 1)	nD^{0}	n_D^{40}
22	17	% 10	10 %
23	23	ℵ	め
30	6	Fjii	Fujii
〃	13	metales	metals
31	24	アルカリ土類金属	アルカリ土類金属
32	16	Table 1	Table 2
〃	21 (Table 2)	isoprpyl	isopropyl
〃	25 (Fig. 2)	blubbelr	blubber
34	2	catlysers	catalysers
〃	3	hns	hrs
36	10	95.6	96.6
〃	31	18立方間	16立方間
38	6	その数の觀察を	その数の觀察は
41	10 (Table 10)	1.5	1.7
47	6	Oknra	Okura
〃	9	conerning	concerning
〃	11	gronnds	grounds
48	13～14	危険率 0.05	危険率 $\alpha=0.05$
〃	18	Blubber	Body
55	33	1,74	1.74
57	11	par day	per a day
60	25	計算	計算し
67	9	0.027	0.274
68	9	obtaind	obtained

印　刷　昭和29年5月25日
発　行　昭和29年6月1日
発行所　東京都台東区南稲荷町114
日本水産株式会社
編集人　神奈川県小田原市十字三丁目700
日本水産株式会社研究所
藤井久
【非売品】
【株式会社　共同印刷】